Die gerichtlich-chemische Ermittelung von Giften

in

Nahrungsmitteln, Luftgemischen, Speiseresten, Körpertheilen etc.

Von

Georg Dragendorff,
Dr. phil. et med.,
Professor ord. emerit. der Universität Dorpat.

Vierte, völlig umgearbeitete Auflage.

Mit in d. Text gedr. Holzschnitten und einer Tafel der Blutspectra.

Göttingen
Vandenhoeck und Ruprecht
1895.

Vorrede.

In vielen Staaten überträgt das Gesetz die Ausführung solcher chemischen Untersuchungen, welche zum Nachweise einer stattgehabten Vergiftung dienen sollen, den Apothekern oder Gerichtschemikern, die Verwerthung der von ihnen gewonnenen Resultate den medicinischen Behörden. Ich beabsichtigte, als ich die erste Auflage des vorliegenden Werkes erscheinen liess, einen Wegweiser für die Lösung der oben bezeichneten Forderungen zu bieten.

Als meine Aufgabe betrachtete ich es, die wichtigeren Methoden, welche die Wissenschaft gegenwärtig zur Abscheidung und Nachweisung eines Giftes, zur Erkennung einer Vergiftung besitzt, zusammenzustellen, ihre Vorzüge und Mängel, namentlich den Grad ihrer Zuverlässigkeit, so wie sie bei praktischem Gebrauche erkannt wurden, zu besprechen.

Principiell gegen jeden gesetzlichen Zwang hinsichtlich der Wege, welche zur Ermittelung eines Giftes eingeschlagen werden sollen, war ich weit davon entfernt, Schemata aufstellen zu wollen, denen der Expert blindlings folgen sollte. Es war und ist mir im Gegentheile darum zu thun, den Leser zum Prüfen der bezüglichen Fragen aufzufordern und ihm nur die Auswahl der Methode, die Verfolgung des gewählten Weges zu erleichtern.

Dass der Staat das Recht hat, die Untersuchung auf Gifte und gesundtheitsgefährliche Beimengungen — namentlich in Nahrungsmitteln und Gebrauchsgegenständen — gesetzlich zu regeln, soll hiemit nicht geläugnet werden. Ich habe es im Gegentheil mit Freuden begrüsst, als die Gesetzgebung Deutschlands und anderer Staaten mit letzterem einen Anfang gemacht hat, und ich möchte wünschen, dass einzelne Methoden der Untersuchung von Nahrungs- und Genussmitteln durch internationale Verträge vereinbart würden.

Besonderes Gewicht habe ich darauf gelegt, den chemischen Experten bei Ausnutzung seiner gewonnenen Resultate zu leiten, überhaupt anzudeuten, wie weit er dieselben verwerthen darf. Vielleicht, dass Mancher die Function, welche ich dem Chemiker

einräume, zu eng begrenzt findet. Mir war es aber wichtig, ihn vor den Einwänden und Angriffen sicher zu stellen, die eine geschickte Vertheidigung nur zu oft gegen das von ihm abgegebene Gutachten erhebt. Jede Competenzübertretung, welche sich der Chemiker zu Schulden kommen lässt, kann zum Angriffspunkte werden, von wo aus auch die berechtigten Schlüsse, die er gezogen hat, verdächtigt und in den Augen Derer, die schliesslich das Urtheil fällen sollen, entwerthet werden.

Da ich dieses zu praktischem Gebrauche bestimmte Buch vorzugsweise für Solche geschrieben habe, bei denen ich die Grundbegriffe der Chemie und Toxicologie als bekannt voraussetze, so habe ich theoretische Erörterungen vermieden. Auch eine genügende Bekanntschaft mit den Grundsätzen und Manipulationen der qualitativen und quantitativen chemischen Analyse durfte ich erwarten. Es wurden deshalb besonders die Methoden berücksichtigt, welche den Zweck haben, einen oder mehrere in kleiner Menge vorhandene giftige Stoffe aus grossen Mengen eines Gemisches abzuscheiden und ihre Natur zu ermitteln.

Für mich war dabei der Gedanke maassgebend, dass auch complicirtere Fälle vorkommen können, dass man auf sie vorbereitet sein muss. Es war und ist ferner meine Ansicht, dass unter den für forensische Untersuchungen benutzten Methoden immer diejenige den Vorzug verdient, welche ebensowohl ein vorhandenes Gift wie mehrere mit ihm gleichzeitig anwesende Gifte erkennen lässt. In dieser Ueberzeugung suche ich nach einem Verfahren, welches möglichst viele Gifte abscheiden, dieselben dann aber auch unterscheiden lässt. Auch glaube ich, dass bei dem Fehlen charakteristischer Reactionen für einzelne Gifte oft der Weg, auf welchem sie gewonnen wurden, einen Ersatz für die fehlende Reaction bietet.

Die Wirkungsweise der einzelnen Gifte glaubte ich nicht unberücksichtigt lassen zu dürfen, war indessen weit davon entfernt, ein erschöpfendes Bild derselben geben zu wollen. In der Regel habe ich besonders diejenigen Symptome angedeutet, die auch nach dem Tode noch eine Zeit lang sichtbar bleiben. Eingehender habe ich Umstände berührt, die über die Vertheilung des Giftes im Körper höherer Thiere, über seine Um- und Zersetzung ermittelt worden sind.

Wir entbehren zur Erkennung einzelner Gifte bisher der charakteristischen chemischen Reactionen. Um sie als Das darzuthun, was sie sind, bedürfen wir physiologischer Experimente, die

besser vom Mediciner, als vom Chemiker angestellt werden. Ich habe mich durch diesen Umstand von einer Besprechung solcher Gifte nicht abhalten lassen; haben wir doch auch für diese die Aufgabe, sie so weit zu isoliren, dass man sie zu physiologischen Versuchen anwenden kann. Dagegen bin ich auf die Ausführung des physiologischen Experimentes nicht oder nur kurz eingegangen.

Wenn ich in einer Einleitung die wichtigeren allgemeinen Gesichtspunkte, die für Anstellung gerichtlich-chemischer Untersuchungen gelten, vorgeführt habe, so habe ich mich doch gescheut, diesen Abschnitt zu weit auszudehnen. Ebenso habe ich die Besprechung der zur quantitativen Bestimmung dienenden Methoden auf das Nothwendigste beschränkt.

Wo irgend möglich, war ich bemüht in dieser neuen Aufl. Kürzungen vorzunehmen, Wiederholungen zu vermeiden und die Uebersichtlichkeit zu erhöhen. So wurde es möglich trotz der Menge des Neuen, das ich berücksichtigen musste, den Umfang der früheren Auflage zu vermindern. Fast alle Abschnitte dieses Werkes wurden wesentlich verändert und erweitert. Völlig umgearbeitet oder neu aufgenommen wurden diejenigen über Ozon und Wasserstoffsuperoxyd, Ameisen- und Milchsäure, Bromoform, Bromal, Jodol, Aceton, Aldehyd, Paraldehyd, Formaldehyd, Vinylalkohol, Schwefelkohlenstoff, Xanthogenate, Sulfonal, Pikrinsäure, Victoriagelb, Oxyphenole, Guajacol, Kreosol, Pyrogallol, Phloroglucin, Ester des Guajacols, Naphtols etc., Thymol, seltenere Chinaalkaloide und Mydriatica, Opiumalkaloide, Ephedrin, Fumarin, Corydalin etc., Eseridin, Schöllkraut-, Berberideen-, Aconit-, Delphinium-, Veratreenalkaloide, Pilzgifte, Amide der Fettreihe, Antifebrin, Exalgin, Methacetin, Phenacetin, Phenocoll, Phenylhydracin, Chinolinabkömmlinge, arom. Säuren und Ester derselben, Vanillin, Convallaramarin, Helleborein, Adonidin, Strophanthin, Saponinsubstanzen, Bitterstoffe, Bor und viele andere.

Eine wesentliche Verbesserung dieser Aufl. dürfte auch darin gefunden werden, dass bei den Farbenreactionen der meisten Gifte fast durchweg die spectroskopischen Eigenthümlichkeiten — grossentheils auf Grundlage neuerer in meinem Laboratorium ausgeführter Arbeiten — berücksichtigt wurden. Da bei gerichtlichen Analysen grösste Sicherheit wünschenswerth, musste dieses Hilfsmittel nach Möglichkeit ausgenutzt werden.

Auf die wichtigeren hiehergehörigen Bestimmungen der Gesetzgebung Deutschlands und anderer Staaten habe ich, entsprechend

den Wünschen einiger Collegen, soweit Rücksicht genommen, als ohne grosse Opfer an Raum möglich war.

Die Register habe ich nach Möglichkeit vervollständigt und übersichtlich zu machen gesucht. Wenn ich von Beigabe eines besonderen Abschnittes über die zu benutzenden Reagentien absah, so geschah das nicht nur, weil ich den Umfang des Werkes nicht vermehren wollte, sondern weil die Anfertigung dieser Reagentien bereits im Text an geeigneter Stelle angegeben und im Register stets auf diese Stellen hingewiesen worden ist.

Der Verfasser.

Corrigenda.

p. 1, Z. 2 ist „oder" und p. 11, Z. 6 v. U. „mög-" zu streichen.
p. 9, Z. 15 v. O. lies „hätten" statt „hätte".
p. 37, Z. 1 v. O. lies „Chvostek" statt „Choostek".
p. 52, Z. 2 v. O. lies „0,037" statt „0,937".
p. 89, Z. 9 v. U. lies „gelange" statt „gelangen"
ibid. Z. 3 v. U. lies „erst" statt „est".
p. 94, Z. 10 v. U. lies „Brillant" statt „Briliant".
p. 153, Z. 18 v. O. lies „Gallanol" statt „Gallenol".
p. 188, Z. 4 v. U. lies „Aspidosamin" statt „Aspidospermin".
p. 189, Z. 8 v. O. lies „Aspidospermin" statt „Aspisdospermin".
p. 318, Z. 2 v. O. ist vor „blau" einzuschieben „nicht".
p. 373, Z. 21 v. O. lies „das" statt „die".
p. 388, Z. 31 und 389, Z. 15 v. O. lies „*3*" statt „2".
p. 392, Z. 37 v. O. lies „Cd" statt „Cu".

Inhalt.

Einleitung.

Allgemeine Regeln für gerichtlich chemische Untersuchungen auf Gifte.

§. 1. **Zweck** gerichtlich chemischer Untersuchungen auf Gifte ist durch Nachweis von Giften eine vermuthete, versuchte oder oder wirklich zu Stande gekommene Vergiftung darthun zu helfen. Da sowohl dem Arzte als dem Juristen meistens diejenige Kenntniss und Geschicklichkeit abgeht, welche zur Anstellung solcher Untersuchungen nothwendig sind, werden dieselben entweder eigens dazu angestellten Gerichtschemikern, oder sonstigen Sachverständigen (Chemikern, Apothekern) übertragen.

Der Geschäftsgang bei einer solchen Untersuchung ist in den einzelnen Staaten nicht ganz gleich[1]). In der Regel werden die

[1]) In Deutschland steht nach §. 73 der Strafprocessordnung dem Richter die Auswahl der Sachverständigen und die Bestimmung ihrer Anzahl zu, falls nicht für gewisse Arten von Gutachten schon bestimmte Sachverständige öffentlich bestellt sind. Ist letzteres der Fall, so sollen andere Personen nur dann gewählt werden, wenn besondere Umstände es erfordern. Der zum Sachverständigen Ernannte hat nach §. 75 der Ernennung Folge zu leisten, wenn er zur Erstattung von Gutachten der geforderten Art öffentlich bestellt ist, oder wenn er die Wissenschaft, die Kunst oder das Gewerbe, deren Kenntniss Voraussetzung der Begutachtung ist, *öffentlich zum Erwerbe ausübt*, oder wenn er zur Ausübung derselben bestellt oder ermächtigt ist" (Civ.-Proc.-Ordn. §. 372). Für den Fall der Weigerung käme §. 77 der Str.-O. gegen ihn in Anwendung. Wenn hiernach dem Richter die Auswahl der Sachverständigen, die nicht nur zur Abgabe eines Gutachtens, sondern auch zur Vornahme einer sachverständigen Untersuchung verpflichtet werden können, freisteht, so ist doch zu berücksichtigen, dass gerichtlich chemische Untersuchungen auf Gifte mit zu den schwierigsten Aufgaben gehören, welche dem Chemiker und Apotheker gestellt werden können, dass sie eine besondere Uebung, besondere Laboratoriums-Einrichtungen und ein hohes Maas von Zuverlässigkeit verlangen. Es wird dementsprechend Pflicht des als Sachverständiger berufenen sein, nur dann die Untersuchung zu übernehmen, wenn er sich der Aufgabe in jeder Beziehung gewachsen weiss. Im entgegengesetzten Falle hat er dem Richter seine Bedenken unverzüglich mitzutheilen und um Entlastung nachzusuchen. Wie Löwe in seinem Kommentar zur Str.-Pr.-O. (5. Aufl.) p. 302

verschiedenen Objecte dem Sachverständigen vom Richter oder medicinischen Behörden zugestellt mit der Weisung, dieselben auf Gifte zu prüfen und über das Resultat der Prüfung zu berichten. Zugleich werden aber seitens der Richter häufiger Fragen, welche sich auf die Umstände, unter denen das Gift angewendet wurde, und dergl. beziehen, hinzugefügt.

§. 2. **Objecte gerichtlich chemischer Untersuchungen** bilden in den meisten Fällen: Speisen und Getränke, Erbrochenes, feste und flüssige Excremente, Magen, Darm und ihr Inhalt, sowie einzelne andere Organe wie Leber, Milz, Blut, endlich noch medicamentöse Stoffe, Chemicalien, Luftgemische etc.

§. 3. **Verwendung und Aufbewahrung der Objecte.** Für die Ausführung der gerichtsärztlichen Obduction und die *Entnahme der Leichentheile* zum Zweck der chemischen Analyse ist für die meisten deutschen Staaten das Process-Regulativ vom 13. Februar 1875 und namentlich §. 21 und 22 desselben maasgebend. Alle für die Untersuchung bestimmten Gegenstände müssen dem Experten gesondert und — falls sie nicht direct von der betreffenden Behörde übergeben werden — in passenden Glas- oder Porzellan-Gefässen [1]) gut verschlossen, versiegelt und signirt, zugestellt werden. Ihre Uebergabe an den chemischen Experten sollte möglichst bald stattfinden und es sollte dafür Sorge getragen werden, dass sie bis zur Untersuchung an einem kühlen Orte aufbewahrt würden. Darm und Magen müssen, um das Heraustreten des Inhaltes zu hindern, unterbunden werden.

Chlorkalk, Chlorwasser, Eisenvitriol, Phenol und ähnlich stark wirkende Agentien, die man hie und da benutzt hat, um Zersetzung zu hindern, sollten nie in das für gerichtlich chemische Untersuchung bestimmte Object gebracht werden, Alkohol (selbstverständlich fuselfrei) nur dann, wenn durch Vorversuche festgestellt worden, dass er für den Nachweis der zu suchenden Gifte keine Störung veranlasst (§. 141 und 418).

Ist der zu prüfende Stoff Erbrochenes oder Excrement, so ist genaue Mittheilung zu machen, wie sie gesammelt worden, damit,

---

ausdrücklich hervorhebt, hat z. B. der Apotheker zwar die Pflicht „über Fragen der Pharmacie und des Apothekergewerbes Gutachten abzugeben, nicht aber über Fragen, die lediglich der Chemie angehören, welche er nicht als Gewerbe ausübt". Dementsprechend braucht er sich auch nicht „chemischen Untersuchungen zu unterziehen", für welche seine „Kenntniss der Pharmacie oder des Apothekergewerbes nicht Voraussetzung der Begutachtung ist". Selbstverständlich will ich hiermit nicht gesagt haben, dass der Apotheker grundsätzlich solche Untersuchungen abweisen soll. Im Gegentheil wünsche ich, dass er, *soviel er kann*, auch in dieser Beziehung seine Kräfte dem Staate zur Verfügung stellt. Wo ihm aber Zeit, Kenntnisse und Einrichtungen zu solchen Arbeiten mangeln, da soll er ohne Bedenken dieselben zurückweisen.

[1]) Thongefässe dürften nur dann angewendet werden, wenn ihre Glasur keine schädlichen Stoffe (Blei etc.) enthält. Man hüte sich auch, dass nicht Stücke des Siegels in das Object gelangen.

wenn ein Gift gefunden wird, entschieden werden kann, ob es auch in der That diesen Massen eigenthümlich war, oder erst später zufällig in sie gelangte.

§. 4. **Zeugen und Formalitäten der Untersuchung.** Die Untersuchung wird in einzelnen Ländern vom Sachverständigen allein, in andern in Gegenwart von Mitgliedern der Behörde ausgeführt [1]). Mit der Ausführung der Prüfung ist unverzüglich zu beginnen. Der Expert ist dafür verantwortlich, dass, so lange das Untersuchungsobject in seinen Händen ist, in dasselbe keine fremden Stoffe gelangen. Er hat es unter sicherem Verschluss zu halten, muss Unbefugten den Zutritt zu seinen Arbeitsräumen versagen und darf in diesen während der Dauer der Untersuchung keine Arbeiten mit anderen giftigen Stoffen vornehmen. Er hat sich endlich zu hüten, dass nicht durch seine Kleider oder durch unreine Reagentien, Apparate etc. Verschleppung eines fremden Gegenstandes in das Object geschehe. Ueber die Ausführung hat der Expert ein genaues *Protokoll* abzufassen und mit Angabe der Resultate seiner Untersuchung und Hinzufügung eines *Gutachtens* später derjenigen Behörde einzureichen, von der ihm der Auftrag zugegangen. Das Protokoll muss der Behörde Sicherheit darüber gewähren, dass die Objecte unversehrt in die Hände des Experten gelangt sind. Es muss einen vollständigen Ueberblick über den Gang der Untersuchung gestatten, es muss so abgefasst sein, dass der sachverständige Leser selbst zu denjenigen Schlussfolgerungen gedrängt wird, die der Expert gezogen. Dabei muss der Beweis, dass ein oder mehrere Gifte vorhanden, ebenso klar vorliegen, als derjenige, dass *nur* die gefundenen Gifte und keine anderen zugleich nachweisbar. Ist es endlich nicht möglich gewesen, ein Gift zu ermitteln, so soll auch der Leser die Ueberzeugung gewinnen, dass kein solches gefunden werden konnte.

Das dem Protokoll beizufügende *Gutachten* hat selbstverständlich in erster Linie die von der Behörde gestellten Fragen zu berücksichtigen, sodann aber auch die Anschauung des Experten über den vorliegenden Fall zum Ausdruck zu bringen. Gerade hier hat aber der Expert sich insofern den grössten Zwang aufzuerlegen, als er *nur* das, was er auf Grundlage seiner Versuche für völlig erwiesen erachtet, anführt (vergl. weiter §. 11).

§. 5. **Corpora delicti.** Da es darauf ankommt, der Oberbehörde und auch dem Richter die gefundenen Resultate möglichst wahrscheinlich zu machen, so ist es wünschenswerth (und in einigen Ländern gesetzlich bestimmt), dass der Expert mit seinem Protokoll

---

[1]) Die Gegenwart zweiter Personen wird namentlich dann von Nutzen sein, wenn die wichtigsten Reactionen oder physiologischen Versuche vorgenommen werden sollen. Hier kommt in der deutschen Str.-Pr.-Ordn. §. 91 in Betracht, demzufolge der Richter anordnen kann, die Untersuchung einer Leiche oder verdächtiger Stoffe auf Gifte habe unter Mitwirkung oder Leitung eines Arztes stattzufinden (vergl. auch Löwe's Kommentar Anm. z. p. 317).

Proben des gefundenen Giftes vorlege. Die Form dieser muss so gewählt sein, dass wo möglich auch der Laie sie als das erkennen kann, wofür man sie ausgiebt.

§. 6. **Superrevision** des vom Experten mitgetheilten Resultates schreibt die Gesetzgebung in einzelnen Staaten, z. B. Russland vor. Meistens beschränkt sich dieselbe auf eine in der medicinischen Oberbehörde vorgenommene Durchsicht des Protokolls und Prüfung der eingelieferten Corpora delicti. Ueberall kann aber der Fall eintreten, dass eine *Nachprüfung* nöthig wird. Um diese zu ermöglichen, ist es in manchen Ländern gesetzlich bestimmt und überall wünschenswerth, bei der ersten Untersuchung nur einen Theil des fraglichen Gegenstandes zu verbrauchen, den andern aber sorgfältig aufzubewahren, bis die Bestätigung der ersten Analyse eingetroffen oder bis die neue Untersuchung angeordnet wird. Man hat zunächst vor der Theilung das Gesammtgewicht der einzelnen Objecte zu bestimmen; dasselbe muss im Protokoll angemerkt werden.

Die *Theilung* geschieht, nachdem man in dem Objecte möglichst gleichmässige Mischung herbeigeführt hat. Enthält es feste Bestandtheile, so sind diese zunächst in kleine Stücke zu zerschneiden, dann unter einander und eventuell mit den vorhandenen flüssigen Stoffen zu mischen. Falls bei der Untersuchung leicht zersetzliche Stoffe aufgefunden sind, wie z. B. die meisten organischen Gifte, so hat der Expert dafür Sorge zu tragen, dass in der für die Controlleuntersuchung reservirten Hälfte eine Zersetzung möglichst verhindert werde (vergl. weiter §. 8).

§. 7. **Objecte bei Untersuchung von Leichen, Cautelen bei exhumierten Leichen.** Bei Vergiftungen mit tödtlichem Ausgange bemüht man sich, das Gift im Körper oder seinen Excreten aufzufinden; man wird dazu in den meisten Fällen wenigstens folgende Körpertheile anwenden: a. Magen und Mageninhalt, b. Darm und seinen Inhalt, c. Leber mit der Galle, Milz, Pancreas, d. Blut. Sollte die Harnblase gefüllt sein, so wäre deren Inhalt ebenfalls einzusenden.

In einzelnen Fällen mag es wünschenswerth sein, auch noch andere Körpertheile: Nieren, Hirn, Nervenmasse, Muskeln etc. zu analysiren. Häufig kommen noch Speisereste, Erbrochenes, Faeces u. dergl. hinzu.

Nicht selten kommen Untersuchungen vor von Leichen, die bereits eine Zeit lang beerdigt oder durch Fäulniss stark verändert sind. Wenn wir es uns vorbehalten müssen, bei Besprechung der einzelnen Gifte auf die Frage einzugehen, wie lange sie in einer Leiche nachweisbar bleiben, so mag hier nur im Allgemeinen als Grundsatz aufgestellt werden, dass bei weit vorgeschrittener Fäulniss sich meistens nur noch eine Untersuchung auf unorganische und einige sehr widerstandsfähige organische Gifte wie Cantharidin, Strychnin etc. lohnen wird. *Niemals darf man aber, wenn Metallgifte gefunden werden, unterlassen, gleichzeitig gesonderte Proben der unter dem Sarg gelegenen Erde und Proben der denselben be-*

deckenden Erdschicht der Prüfung zu unterwerfen (§. 430). Man wird ferner in solchen Fällen berücksichtigen, ob nicht die Leiche mit einem *Desinfectionsmittel* wie $HgCl^2$ etc. behandelt wurde, ob nicht von dem Zierrath oder Anstrich des Sarges sich den Ueberbleibseln der Leiche Theile beimengen konnten, welche die Reactionen von Giften besitzen [1]). Dass übrigens der Erdboden auch die stärkeren Pflanzengifte schnell zerstören kann, beweisen Versuche von Falk und Otto [2]). Auf die Frage nach den sog. Fäulnissgiften, welche die Untersuchung auf Alkaloide compliciren können, werden wir später eingehen (§. 229).

§. 8. **Verwendung der verschiedenen Objecte.** Werden mehrere verschiedene Gegenstände (z. B. Speisen, Erbrochenes, Körpertheile, Excremente etc.) übergeben, so ist es Regel, jeden gesondert der Untersuchung zu unterwerfen. Es soll nicht allein ermittelt werden, ob ein Gift gereicht, sondern ob es auch wirklich in den Körper gelangt und resorbirt worden. Auch die Frage, in welcher Mischung ein Gift dem Körper zugeführt worden, ist von Wichtigkeit. Natürlich hat man z. B. bei der Untersuchung von Excrementen etc. nur auf die Gifte Rücksicht zu nehmen, die selbst oder deren nächste charakteristische Zersetzungsproducte mit diesem Excrete aus dem Körper abgeschieden werden. Ebenso hat man bei Untersuchung der einzelnen Körpertheile (Magen, Darm, Leber, Blut etc.) auch wiederum nur auf die Stoffe zu fahnden, die in ihnen vorhanden sein können. Nur dann sollte man die einzelnen übergebenen Substanzen gemeinschaftlich untersuchen, wenn ein so kleines Minimum des Giftes erwartet werden kann, dass seine sichere Nachweisung nur durch Verwendung alles disponiblen Materials zu einem einzigen Versuche möglich wird. In einem solchen Falle dürfte man auch die für die Superrevision bestimmte Quantität ganz oder theilweise verarbeiten, müsste indessen im Protokoll die Nothwendigkeit dieser Maassregel genügend motiviren, resp. die Zustimmung der Oberbehörde einholen.

§. 9. **Einsicht in die Acten** (namentlich Sectionsprotokoll und ärztliche Berichte) darf dem Chemiker nicht verweigert werden. Er kann auch verlangen, dass ihm die Behörde jede nöthige Auskunft über den betr. Fall ertheilt. (Vergl. Deutsche Str.-Pr.-Ordn. §. 80, derzufolge der Sachverständige auch durch Vernehmung von Zeugen oder Beschuldigten Aufklärung verlangen, der Zeugenvernehmung beiwohnen und an dieselben unmittelbare Fragen stellen kann). Sehr häufig sind die Wirkungen eines Giftes so eigenthümlich, dass man aus den beobachteten Symptomen mit einiger Wahrscheinlichkeit auf die Natur des angewendeten Giftes schliessen

---

[1]) Einen Fall dieser Art beschrieb Fresenius (Ztschr. f. anal. Ch. B. 6, p. 195, 1867). Ein arsenhaltiger Ockeranstrich des erweichten Sargdeckels hatte sich Theilen einer Kindesleiche beigemengt und Arsenvergiftung vorgetäuscht.

[2]) Vjschr. f. ger. Med. B. 2, H. 1 und B. 3, H. 2.

kann. Wird eine Untersuchung in Folge von Zeugenaussagen und dergl. angeordnet, so wird in nicht seltenen Fällen durch diese auch das Gift angedeutet, mit dessen Hülfe ein Verbrechen ausgeführt worden.

Man muss wohl zugeben, dass Irrthümer hier vorkommen können, dass es für den Ausfall der chemischen Untersuchung schädlich sei, das Urtheil zu präoccupieren. Indessen der wirklich zuverlässige Expert wird stets auch den Fall, dass er falsch berichtet worden, im Auge behalten. Nothwendig ist endlich, dass dem Experten diejenigen Arznei- und Gegenmittel angezeigt werden, welche ein muthmasslich Vergifteter kurz vor dem Tode erhalten hat.

§. **10. Was ist Gift.** Die Gesetzbücher der meisten Staaten geben keine Erklärung dessen, was man unter „Gift" zu verstehen hat [1]) und auch die von den juristischen Kommentaren derselben gelieferten Definitionen sind für *uns* nicht völlig annehmbar [2]). Ich verweise in Bezug auf diesen Gegenstand auf die Hand- und Lehrbücher der Toxicologie und namentlich auf Koberts Werk „Lehrbuch der Intoxicationen" [3]) pag. 9 ff. Kobert definirt Gifte als „solche theils unorganische theils organische, künstlich darstellbare oder in der Natur vorgebildete, nicht organisirte Stoffe, welche durch ihre chemische Natur unter gewissen Bedingungen irgend welches Organ lebender Wesen so beeinflussen, dass die Gesundheit oder das relative Wohlbefinden dieser Organismen dadurch vorübergehend oder dauernd schwer beeinträchtigt wird". Er macht hier auch auf die z. Th. einander widersprechenden Entscheidungen, welche von autoritativer Seite ausgegangen sind, aufmerksam, namentlich aber betont er, dass die Schwierigkeit darin besteht, dass 1) es neben den uns hier allein interessirenden *physiologisch* wirkenden chemischen Giften, auch mechanisch wirkende (Glaspulver etc.) giebt, welche der Wortlaut des Gesetzes nicht ausschliesst, und dass 2) der Begriff von Gift ein relativer, da „derselbe Stoff bald als gesundheitszerstörend, bald nur als gesundheitsschädlich, bald als unschädlich oder als Heilmittel erscheint". Dass alle diese Dinge und namentlich noch der Umstand, dass ein und dieselbe Substanz in gleicher Dosis ungleich wirken kann, je nach der Individualität und vor Allem, je nach der Art der Einverleibung und der Concentration, dass sie alle die Aufgabe des Chemikers sehr erschweren, dass sie ihn zwingen in seinem Gutachten sich möglichste Beschränkung aufzuerlegen, liegt auf der

---

[1]) Das Strafgesetz des Deutschen Reiches spricht in §. 229 von Giften, welche Anderen gereicht werden, in §. 324 von Brunnenvergiftungen, in §. 367 sub 3 vom unerlaubten Gifthandel.

[2]) Olshausen sagt in seinem Kommentar zum Deutschen Str.-Ges.-B. 2, p. 897 „Nach dem gewöhnlichen Sprachgebrauch ist Gift ein Stoff, der in kleiner Dosis durch seine chemische Beschaffenheit die Gesundheit bezw. das Leben zu zerstören geeignet ist". (Aufl. 3.) Aber diese Definition schliesst u. A. auch die im Körper selbst z. B. bei Krankheitsvorgängen entstandenen Gifte (§. 11) mit ein, deren Nachweis meistens nicht zur Aufgabe des Gerichtschemikers gehört.

[3]) Stuttgart. Enke 1893.

Hand. Es muss eben noch besonders berücksichtigt werden, dass die zu beantwortenden Fragen meistens von Personen gestellt werden, welche zwar tüchtige Juristen sein können, denen aber auf dem Gebiete der Chemie nnd Toxicologie Detailkenntnisse fehlen.

Namentlich auch bei der für den Richter so überaus wichtigen Frage, ob eine *absichtliche* Vergiftung einer Person, eine *Selbstvergiftung*, ob *zufällige* und durch Fahrlässigkeit entstandene, ob *technische* durch den Fabrikbetrieb und dergl. verursachte, ob *ökonomische* oder *medicinale* durch Verwendung schädlicher Gegenstände oder durch unvorsichtige Benutzung von Medicamenten veranlasste Vergiftung vorliege, können sich für dem Experten grosse Schwierigkeiten einstellen. Immerhin wird aber, wie im Verlaufe dieses Buches gezeigt werden soll, doch auch hier mancherlei Auskunft erlangt werden können. Und in dieser Beziehung soll auch in den einzelnen Abschnitten desselben das Material zusammengetragen werden, welches dem Staat seine Aufgabe erleichtert, Leben und Gesundheit seiner Angehörigen durch Vorkehrungen zu schützen, welche nach Möglichkeit gesundheitsgefährliche Einrichtungen in Industrie und Haushalt vermeiden lassen.

§. **11. Dem Experten zu stellende Fragen** müssen möglichst präcise formulirt werden und es sollte nicht ausser Acht gelassen werden, was überhaupt auf chemischem Wege nachgewiesen werden kann.

In Bezug hierauf bemerke ich Folgendes: Für eine grosse Menge von Giften dürfen wir behaupten, dass unsere chemischen Hülfsmittel gestatten, sie selbst in sehr geringer Menge und in sehr complicirten Mischungen nachzuweisen. Der positive Ausfall einer Untersuchung auf diese ist unantastbar, der negative schliesst, da die Empfindlichkeit der chemischen Reaction keine unbegrenzte ist, die Möglichkeit nicht aus, dass Minimalmengen des vermutheten Giftes anwesend sind. Da wir ferner für manche Gifte überhaupt noch keine chemische Nachweisungsmethode kennen, ja von manchen derselben nicht einmal der chemische Charakter festgestellt werden konnte, da bei der Fäulniss Gifte entstanden sein können, da bei pathologischen Vorgängen Mikroorganismen Gifte erzeugen, so ist es klar, *dass wir bei keiner gerichtlich chemischen Untersuchung zu behaupten vermögen, das Object sei frei von Giften oder schädlichen Stoffen.* Das Resumé einer chemischen Prüfung auf Gifte heisst desshalb entweder, dies oder jenes Gift ist *vorhanden*, oder, es ist kein bekanntes Gift *nachweisbar*.

Man behalte dabei stets im Auge, dass der *Richter* nicht den Nachweis einer durch normale oder pathologische Umsetzungen im Körper oder der Leiche entstandenen giftigen Substanz sondern den von Giften, *welche ausserhalb des Körpers entstanden und von Aussen diesem zugeführt sind,* verlangt.

Der Chemiker kann für viele Gifte die Menge feststellen, in der sie im Untersuchungsobjecte vorliegen. Er kann insofern die Lösung der Frage, ob das gefundene Gift wirklich den Tod herbeigeführt

hat, oder den Tod eines Individuums hätte herbeiführen können, *unterstützen*. Die letzte Entscheidung dieser Frage muss er dem Arzte überlassen, umsomehr als die dosis letalis für die meisten Gifte nicht genau angegeben werden kann (§. 10). Nur bei Giften, welche erfahrungemäss im Körper zersetzt werden (§. 12 und 7), kann gerade der Umstand, dass sie nicht völlig umgesetzt, dass das Gift in die Secrete vorgedrungen, als Indicium der Vergiftung wichtig werden. Man hat bei manchen dieser Gifte den Eindruck, dass sie ernstere Störungen dann verursachen, wenn die eingeführte Menge vom Körper nicht völlig zer- oder umgesetzt werden kann.

Da der Chemiker nicht allein im Inhalte des Darmtractus, sondern auch in verschiedenen Organen und Excreten das Vorhandensein gewisser Gifte nachweisen, da seine Untersuchung verschiedene Gifte in demselben Objecte darthun kann, so kann er einen Beitrag zur Lösung der wichtigen Frage liefern, ob der Tod eines Individuums wirklich durch das erwartete Gift bedingt war oder nicht. Auch hier bleibt der letzte Entscheid dem Arzte vorbehalten. Nur im Hinblick darauf, dass er geschehene Resorption eines Giftes beweisen kann, vermag er einen Beitrag zur Lösung der Frage, wie lange ein Gift im Körper vorhanden gewesen, bis der Tod erfolgt war, zu geben.

Der Chemiker kann ferner aus der von ihm beobachteten Vertheilung des Giftes auf die einzelnen Organe sich Rückschlüsse über die Art erlauben, in welcher dasselbe dem Körper einverleibt wurde. Es wird ihm mitunter gelingen nachzuweisen, dass ein tödtlich wirkender Stoff durch Subcutaninjection, oder intravenös oder als Clysma beigebracht wurde.

Der Chemiker kann weiter in Fällen *chronischer* Vergiftung (Arsen, Blei) durch Nachweis des Giftes in den Excreten etc. des Körpers, oder in Dingen, welche auf ihn einwirken (Luft, Wasser), die Ursache der Vergiftung klarlegen und die Beseitigung derselben veranlassen.

Die Frage, ob das Gift, welches aufgefunden worden, nicht etwa zufällig in den Untersuchungsgegenstand gelangte, kann der chemische Expert nur in einzelnen Fällen beantworten, auf die wir später zurückkommen wollen (exhumirte Leichen etc.). Auf die Frage, ob das Gift dem Objecte in böswilliger Absicht d. h. um ein Verbrechen zu simulieren, beigemischt worden, vermag er nur selten einzugehen, und zwar wenn die Beimischung in so plumper Weise ausgeführt worden, dass das Gift gar nicht an die rechte Stelle gelangte.

§. **12.** Die **Bedeutung**, die im Sinne des Richters dem Ausfall unserer Analyse beigelegt werden kann, geht z. Th. aus dem ebengesagten hervor. Weitere allgemeine Gesichtspunkte aufzustellen ist schwierig, da die Antwort für die verschiedenen Gifte nicht gleich ausfällt. Ich muss mir ein näheres Eingehen auf diesen Gegenstand für den speciellen Theil vorbehalten. Hier mögen folgende allgemeine Sätze Platz finden.

Auf die Frage, *wann* etwa eine chem. Untersuchung auf Gifte nothwendig, *wie weit* sie auszudehnen sei, welchen *Werth* sie besitze, könnte man antworten:

1) Sie wird nöthig sein, wenn unter verdächtigen Umständen Erkrankung oder Tod eintritt, ohne dass auf eine anderweitige Ursache derselben aus den etwa beobachteten Symptomen oder dem Resultat einer Obduction geschlossen werden kann. Ebenso wird sie verlangt werden müssen, in complicirten Fällen, wo dem Richter die zunächst vermuthete Erkrankungs- oder Todesursache nicht die wahre oder einzig mögliche zu sein scheint.

2) Sie wird ferner nöthig sein, wenn im Allgemeinen eine Vergiftung angenommen werden kann, falls irgend ein Zweifel über die Beschaffenheit des benutzten Giftes oder auch darüber bleibt, ob nur ein oder mehrere Gifte jene Symptome hätten herbeiführen, oder ob die letzteren auch durch andere Umstände hätte veranlasst werden können. Die Fälle, wo mit aller Sicherheit aus beobachteten Krankheitssymptomen und den pathologischen Veränderungen, die diese begleiten oder bedingen, auf die Natur des Giftes geschlossen werden kann, sind selten. Wir können behaupten, dass heutzutage kaum eine Vergiftung vorkommt, bei der man nicht Ursache hätte, chemische Versuche zur Nachweisung des Giftes anzustellen.

3) Eine *quantitative* Untersuchung muss da verlangt werden, wo das beobachtete Gift oder seine nächsten Zersetzungsproducte zu den normalen Bestandtheilen des Untersuchungsobjectes gezählt werden können, oder wo doch die Vermuthung nicht abgewiesen werden kann, dass kleine Mengen dieses Giftes, die an sich keine oder geringere üble Folgen zu bedingen vermochten, auch zufällig oder als Medicament in das Object gelangen konnten. Die Zuverlässigkeit des so erlangten Resultates ist aber immer keine unbedingte. Wir können nicht alles einem lebenden Körper zugeführte Gift nach dem tödtlichen Ausgange der Vergiftung wiedergewinnen. Wir können auch, trotzdem zugegeben werden kann, dass auf diesem Gebiete manche Arbeiten in den letzten Jahren ausgeführt worden sind, die Vertheilung, welche die meisten Gifte im Körper erfahren, nicht genau berechnen. Nur dann ist ein erwünschter Ausfall zu erwarten, wenn, was in der Praxis allerdings meistens geschieht, weit mehr eines Giftes gereicht oder genommen worden, als zur Tödtung nothwendig ist. Sehr wichtig kann die quantitative Bestimmung dann werden, wenn bei nachgewiesener Vergiftung die Ausrede benutzt wird, es habe ein Genuss von Fleisch solcher Thiere stattgefunden, *welche gegen das betreffende Gift immun sind oder selbst vergiftet wurden* [1]).

---

[1]) In England hat einmal eine derartige Verhandlung in Betreff einer Atropinvergiftung stattgefunden, bei der schliesslich ein Druckfehler in der Orig.-Abh., in welcher die Immunität der Kaninchen gegen Belladonna behandelt wird, die Freisprechung veranlasste. Dass Fleisch von Thieren, welche mit giftigen Substanzen gefüttert wurden, für andere Thiere giftig sein kann, werde ich z. B. beim Cantharidin zeigen, dass es aber nicht

4) Wir dürfen nicht zugeben, dass, wenn sonstige Gründe zur Annahme geschehener Vergiftung hindrängen, der negative Ausfall der chemischen Untersuchung dieselben immer vernichte. Die Gründe hierfür sind theils schon früher angedeutet, theils sind sie darin zu suchen, dass der Verlauf der Intoxication bei einzelnen Giften ein ziemlich langsamer ist, so dass das Gift, wenn die Untersuchung angestellt wird, nicht mehr im Körper anwesend zu sein braucht. Ferner sind einige Gifte so leicht zersetzlich, dass sie, noch ehe ihre Wirkung zu Ende ist, bereits zerstört werden. Hat doch der Körper selbst das Bestreben, aufgenommene Gifte so schnell und vollständig als möglich unschädlich zu machen. Fragen wir nach den *Mitteln,* die ihm hiezu zur Verfügung stehen, so würden als solche namentlich bezeichnet werden können: a) *Elimination* durch Erbrechen, Harn, Expiration und Perspiration, Drüsensecrete etc., b) *Ablagerung* in Leber und anderen Organen, so dass nur ganz allmählig kleine und unschädliche Mengen in die allgemeine Circulation kommen, c) *chemische Umsetzung* zu unschädlichen Substanzen *durch Oxydation* (Morphin), *Reduction* (Jodate etc.), *Paarung* (Glycuronsäurederivate, Sulfosäuren, Glycocollderivate) etc.

5) Der negative Ausfall chemischer Untersuchungen kann nur selten eine Entlastung vom vorhandenen Verdachte der Vergiftung bewirken. Möglich wäre dieselbe bei einem Gifte, welches schnell tödtlich wirkt, bevor es aus dem Körper entfernt sein konnte, für welches ferner sehr genaue chemische Nachweisungsmethoden vorliegen und welches endlich den zersetzenden Einflüssen des lebenden Körpers und den Fäulnissprocessen in und ausserhalb einer Leiche einen bedeutenden Widerstand entgegenstellen kann (Strychnin).

6) Wenn in einem Speiserest, den ein Erkrankter zurückgelassen, Gift gefunden ist, dessen bekannte Wirkungsweise nicht vollkommen die Art der Erkrankung erklären kann, so ist, falls der Tod nicht erfolgt, die Vergiftung eigentlich nur dann erwiesen, wenn man das Gift oder seine nächsten, nur für dasselbe charakteristischen Zersetzungsproducte im Blute oder in den Excreten des Körpers, namentlich im Harne, nachweisen kann. Dasselbe gilt, wenn bei der Untersuchung von Erbrochenem [1]) ein solches Gift gefunden worden. Wenn man im Inhalte des Darmtractus einer Leiche ein solches Gift findet, so ist auch hier die geschehene Vergiftung als Todes-

---

giftig zu wirken braucht, z. B. beim Pikrotoxin. Auch Fröhner und Kundsen haben nachgewiesen, dass Fleisch von mit Strychnin, Eserin, Veratrin, Pilokarpin vergifteten Thieren nicht so grosse Mengen an Gift enthalte, dass es bei Menschen und Thieren schädlich wirke. (Ch. Centrbl. Jg. 1891, II, p. 392.)

[1]) Leider ist Erbrechen gerade meistens das erste Anzeichen, welches für Vergiftung spricht und sehr oft wird dabei nicht daran gedacht, ein wie wichtiges Indicium hier gewonnen werden kann. War das Gefäss, in dem man die erbrochenen Substanzen aufgefangen, unrein, oder musste man letztere vom Boden auflesen, so kann man oft das gewonnene positive Resultat einer Untersuchung auf Gifte nicht ausnutzen.

ursache nur dann erkannt, wenn man darzuthun vermag, dass das Gift resorbirt worden.

§. **13. Methoden der Untersuchung.** Bei ger. chem. Untersuchungen liegen uns die Stoffe, auf welche wir unsere Aufmerksamkeit zu richten haben, meistens in mehr oder minder complicirten Gemengen oder Verbindungen vor. In diesen ist der directe Nachweis eines bestimmten Giftes schon deshalb nicht thunlich, weil durch die begleitenden Stoffe die Reactionen desselben entweder völlig verhindert oder doch so bedeutend modificirt werden, dass eine sichere Erkennung und eine bestimmt formulirte Aussage über Vorhandensein oder Fehlen des Giftes unmöglich ist.

Dem Nachweis, dass ein Gift und was für ein Gift in einer zu untersuchenden Substanz vorhanden ist, muss aus letzterem Grunde eine mehr oder minder weitgehende Bearbeitung der zu untersuchenden Substanzen vorangeschickt werden, welche den Zweck hat, *fremde, nicht wesentliche Bestandtheile des Objectes entweder völlig zu zerstören, fortzuschaffen, oder für die anzustellenden analytischen Versuche unschädlich zu machen.* In manchen Fällen können wir uns auch damit begnügen, *den giftigen Stoff für sich abzuscheiden, ohne die übrigen ihn begleitenden Gemengtheile des Objectes wesentlich zu alteriren* (Phosphor, Blausäure).

§. **14.** Bei **Auswahl der Abscheidungsmethoden** sind folgende Regeln zu berücksichtigen:

a. Nicht immer wird der Expert gefragt, ob ein bestimmtes, namhaft gemachtes Gift vorhanden. Ist dies geschehen, so wird man natürlich zunächst auf dieses Gift prüfen und auch einen bedeutenden Theil des vorhandenen Materials zu seiner Ermittelung verbrauchen können. Selten wird man aber sich damit begnügen, auf die angedeuteten Stoffe zu reagiren und die gestellte Frage mit Ja oder Nein zu beantworten. Es ist eben nicht allein Pflicht nachzuweisen, ob ein Gift vorhanden, sondern es muss im Interesse der gerichtlichen Verfolgung eines Verbrechens oder zur Klärung eines Unglücksfalles wünschenswerth erscheinen, dass constatirt werde, ob ausser dem erwarteten Gifte noch andere für erstere verwerthbare Substanzen, z. B. charakteristische Verunreinigungen des Giftes, welche auf eine bestimmte Bezugsquelle hinweisen, zugegen sind.

b. Wir besitzen vorläufig keinen Weg, um durch ein und dieselbe Manipulation ermitteln zu können, ob überhaupt ein Gift vorhanden. Dagegen werden wir sehen, dass es gewisse Gruppen von Giften giebt, bei denen wir durch dieselbe Operation zu erfahren vermögen, ob ein Repräsentant derselben anwesend. Deshalb ist es klar, *dass bei der Auswahl der Abscheidungs- und Trennungsmethoden diejenige den Vorzug verdient, welche gestattet, eine mög-möglichst grosse Anzahl von chemisch ähnlichen Giften auf einmal in eine solche Form zu bringen, dass diese durch die gewöhnlichen analytischen Hülfsmittel constatirt werden können und dass zunächst stets diejenige Reaction die meist erwünschte ist, welche An- oder Abwesenheit möglichst vieler verschiedener schädlicher Stoffe wahr-*

scheinlich macht. Wenn wir z. B. bei den meisten metallischen Giften finden, dass ihre Reaction durch organische Stoffe beeinträchtigt oder verhindert werden, so würde diejenige Abscheidungsmethode die beste sein, durch die wir alle solche Gemenge in einen Zustand zu bringen vermögen, welcher directe Prüfung auf die einzelnen dieser Metalle gestattet. Und wenn uns der Schwefelwasserstoff erlaubt, durch charakteristische Niederschläge Anwesenheit irgend eines derselben zu beweisen, so ist es klar, dass wir ihn zunächst andern Reagentien vorziehen, die uns nur die Gegenwart eines oder weniger Metalle andeuten können.

c. Es muss wünschenswerth erscheinen, bei Abscheidung und Nachweisung eines Giftes möglichst wenig den ganzen Complex des Objectes zu ändern. Wir werden sehen, dass die für Ausscheidung metallischer Gifte gebräuchlichen Methoden auf Zerstörung der beigemengten organischen Stoffe abzielen und dass wir bei dieser vorhandene organische Gifte vernichten. Letzterer Umstand muss als ein Nachtheil bezeichnet werden, der sich allerdings augenblicklich nicht vermeiden lässt, uns aber veranlassen soll, nach neuen Methoden zu suchen, die den Uebelstand umgehen. Das Ideal für die gerichtliche Chemie ist, Methoden zu finden, *die uns gestatten, aus Gemengen verschiedener Stoffe durch ein und dieselbe Operation möglichst viel Gifte abzutrennen und dabei die sonstig vorhandenen Stoffe soweit unversehrt zu lassen, dass das Material noch auf andere Gifte untersucht werden kann.*

d. Wichtig ist es, wie schon in §. 12 hervorgehoben wurde, dass der Chemiker auch über die Menge, in welcher ein Gift vorhanden ist, Auskunft gebe. Wenn er nun auch nicht in allen Fällen eine *besondere* quantitative Bestimmung ausführen kann, so soll er sich doch nach Möglichkeit vor Verlusten hüten und stets das Bestreben haben, wenigstens *annähernd* ein Urtheil über die Menge des gefundenen Giftes zu erlangen.

e. Sicher muss es für den Richter auch von der grössten Wichtigkeit sein, zu erfahren, *in welcher Form ein Gift in ein dem Chemiker vorgelegtes Object gelangte.* Wenn die Untersuchung auf metallische Gifte Gegenwart von Quecksilber ergeben hat, wird z. B. die weitere Frage entstehen, in welcher Verbindungsform war es, als es in das Untersuchungsobject gelangte? Ist es als Zinnober oder Calomel, oder als stark giftiges Sublimat oder Cyanquecksilber angewendet worden? Bei Benutzung der gewöhnlich gebräuchlichen Abscheidungsmethoden des Quecksilbers würde z. B. Cyan verloren sein. Wunsch muss hier bleiben, eine Methode zu gewinnen, die uns gestattet, das Cyanquecksilber als solches wieder abzuscheiden. Selbstverständlich kann solch eine Aufgabe absolut nie gelöst werden, da ja eben viele Gifte grosse chemische Verwandtschaft zu den Bestandtheilen des Körpers besitzen und Umsetzungen erfahren und da, selbst wo dies nicht geschicht, der zu suchende Stoff in Gemengen mit anderen vorliegt, die selbst oder deren Zersetzungsprodukte in vielen Fällen die Eigen-

schaften der ursprünglich angewendeten Substanz mehr oder minder tief modificiren (vergl. auch §. 19 ff.).

f. Aus dem Gesagten geht ferner schon zum Theil hervor, wie wünschenswerth es ist, das Material [1]) so einzutheilen, dass auf möglichst viele Klassen von Giften untersucht werden kann. Sollte keine Vermuthung über die Beschaffenheit des zu erwartenden Giftes vorliegen, so könnte man dabei folgendermassen verfahren. Man nimmt:

1) *Zur Untersuchung auf Chlor, Brom, Jod etc. stark ätzende oder giftige Säuren, soweit diese in den betreffenden Objecten vorhanden sein können:*
   a. vom Magen, Mageninhalte, von Erbrochenem und Speiseresten ein Fünftel,
   b. vom Darme und Darminhalte, von den Faeces ein Achtel,
   c. von der Leber, Milz etc. ein Fünftel,
   d. von Blut und Harn ein Fünftel.
2) *Zur Untersuchung auf flüchtige Gifte (Alkohol, Chloroform, Nitrobenzol, ätherische Oele etc.), Cyanverbindungen und auf Phosphor:*
   a. vom Magen [2]), Mageninhalte, von Erbrochenem und Speiseresten ein Fünftel,
   b. vom Darme, Darminhalte und von den Faeces ein Viertel,
   c. von der Leber, Milz, dem Hirne etc. ein Fünftel,
   d. vom Blute und Harne ein Fünftel.
3) *Zur Untersuchung auf Alkaloide, Ammoniakderivate (Anilin etc.), Glycoside, Cantharidin, Pikrotoxin:*
   a. vom Magen, Mageninhalte, von Erbrochenem, Speiseresten ein Fünftel,
   b. vom Darme und Darminhalte und von den Faeces ein Viertel,
   c. von der Leber, Milz, vom Hirne etc. ein Fünftel,
   d. von Blut und Harn ein Fünftel.
4) *Zur Untersuchung auf Gifte aus der Zahl der schweren und leichten Metalle [alkalische Laugen etc.]* [3]):
   a. vom Magen, Mageninhalte, von Erbrochenem und Speiseresten ein Fünftel,
   b. vom Darme, Darminhalte und von den Faeces ein Viertel,
   c. von der Leber, Milz, Pancreas, sowie vom Hirne, den Lungen, Nieren, vom Muskelfleische etc., falls diese vorliegen, ein Drittel,
   d. von Blut und Harn ein Drittel.

Für den Fall, dass bei völligem Fehlen von *Indicien* das Material möglichst ausgenutzt werden sollte, könnte man auch in ein und derselben Portion auf mehrere der obenbezeichneten Klassen von Giften untersuchen. Man könnte z. B. den Rückstand der Portion, in welcher man auf Phosphor, Blausäure, Alkohol, ätherische Oele geprüft hat, später dem zur Isolirung der Alkaloide etc. vorgeschriebenen Verfahren unterwerfen; man könnte die nach Ausschüttelungen von Alkaloiden etc. bleibenden Reste noch auf Metallgifte verarbeiten.

In der Praxis wird man von diesem Vorschlage nur im Nothfalle

---

[1]) Das heisst die Substanz, welche übrig bleibt, *nachdem* das zur Controll-Untersuchung und für die Vorversuche bestimmte Quantum abgenommen worden.

[2]) Man sollte *niemals* den Magen- oder Darminhalt ohne die Wandungen der Organe untersuchen, selbst nicht bei Untersuchung auf Blausäure, Phosphor und Alkaloide.

[3]) Auf Alkali etc. ist nur zu untersuchen, wenn nach den Vorproben oder Ergebnissen der Obduction die Gegenwart wahrscheinlich wurde.

Gebrauch machen, weil die in dieser Weise durchgeführte Analyse viel Zeit in Anspruch nimmt.

Es wird ferner wünschenswerth erscheinen, mittelst gewisser, wenig Material erfordernder *Vorversuche* Fingerzeige über Anwesenheit oder Abwesenheit einzelner Klassen von Giften zu erlangen (conf. §. 15 ff.).

g) Ich muss mich gegen jeden Zwang aussprechen, den man dem chemischen Experten durch vorgeschriebene Schemata für den Gang der Untersuchung auferlegt. Wenn es selbstverständlich ist, dass man nur Experten wählen darf, die ihrer Aufgabe gewachsen, so ist es auch dringend wünschenswerth, ihnen die Auswahl des bei der einzelnen Untersuchung einzuschlagenden Weges zu überlassen. Der Expert, der das Protokoll seiner Untersuchung ausführlich zu bearbeiten hat, wird den Gang der Untersuchung so einrichten, wie er es vor sich und der Wissenschaft verantworten kann. Ausserdem steht nichts im Wege, denselben Seitens des Staates für begangene Fehler zur Verantwortung zu ziehen.

Selbstverständlich gilt obiges nur für den Fall, dass in Leichen etc. Gift gesucht werden soll. Dass für Nahrungsmittel, Gebrauchsgegenstände etc. der Staat die Pflicht hat, Untersuchungsmethoden aufzustellen, die der Expert zu beobachten hat, vor allem auch die zulässige Minimalmenge zu fixiren, wurde schon in der Vorrede anerkannt. Was auf diesem Gebiete für das Deutsche Reich erlassen worden, soll an geeigneter Stelle angegeben werden [1]).

h) *Da es wünschenswerth ist, mit ein und derselben Portion eines Untersuchungsobjectes Reactionen auf möglichst viel Gifte vorzunehmen, muss so lange als irgend möglich vermieden werden, als Reagentien Stoffe in das Object zu bringen, die selbst zu einer Vergiftung dienen können.*

Es ist ferner nothwendig, dass alle Geräthe, namentlich die Porzellan- und Glasgefässe, welche bei den einzelnen Untersuchungen benutzt werden, frei von schädlichen Stoffen sind (Blei, Arsen etc.). Gerade der Umstand, dass Glas und Porzellan mit grosser Energie auf ihrer Oberfläche in kleinen Rissen etc. fremde Stoffe festhalten, die selbst durch Ausspülen nicht immer zu entfernen sind, hat hie und da zu der Verordnung geführt, bei gerichtlich chemischen Untersuchungen nur neue Glas- und Porzellangefässe anzuwenden.

i) Endlich muss die grösste Aufmerksamkeit darauf verwendet werden, dass die in der ger. Analyse angewendeten *Reagentien* möglichst rein sind, und dass namentlich solche Verunreinigungen,

---

[1]) Vergl. Ges. betr. den Verkehr mit Nahrungsmitteln und Gebrauchsgegenständen vom 17. Mai 1879 und unter den Ausführungsverordnungen namentlich Ges. betr. Verkehr mit Zink- und bleihalt. Gegenständen vom 25. Juni 1887, Ges. betr. Verwend. gesundheitsgefährl. Farben bei Herst. von Nahrungs- und Genussmitteln etc. vom 5. Juli 1887, Bekanntmachung betr. Unters. von Farben, Gespinnsten, Geweben auf Arsen und Zinn vom 10. April 1888.

welche selbst zu den Giften gerechnet werden dürfen, nicht vorhanden sind. *Der chemische Expert soll sich endlich nicht allein von der Reinheit seiner Chemicalien selbst überzeugen, sondern auch in seinem Untersuchungs-Protokoll hervorheben, dass dies geschehen.*

Die bezeichnete Prüfung muss sich auch auf das *Filtrirpapier* erstrecken, da bekanntlich im Handel nicht selten äusserlich gute Sorten desselben vorkommen, welche einen Gehalt an Blei, Kupfer, Arsen und dergl. zeigen.

Specieller Theil.

A. Vorproben.

§. 15. **Aufgabe der Vorprüfung**, zu welcher höchstens ein Zwanzigstel des disponiblen Materials verwendet werden sollte, ist es durch einzelne mit kleinen Mengen des Objectes angestellte physicalische oder chemische Experimente Fingerzeige für An- oder Abwesenheit bestimmter Gifte zu erlangen. Ich will, um Wiederholungen zu vermeiden, nur in allgemeinen Zügen die hier nöthigen Versuche andeuten und die nähere Beschreibung derselben für die Besprechung der einzelnen Gifte aufsparen. Man untersucht

1) Die **Beschaffenheit** der übergebenen Stoffe: *ob sie fest, flüssig, ob sie Gemenge von festen und flüssigen Substanzen darstellen;* wie die *Consistenz* und ob sich mit blossem oder bewaffnetem Auge einzelne Gemengtheile erkennen lassen. Bei Resten von Speisen, bei Erbrochenem, Darm- oder Mageninhalt, Faeces ist namentlich letztere Frage besonders ins Auge zu fassen. Nachdem man kleine Proben auf einer Glasplatte dünne ausgebreitet hat, hat man zu prüfen, ob mittelst der Loupe oder dem Mikroskop Bestandtheile erkennbar werden. Man beachte namentlich:

a. *Schwerlösliche krystallinische Substanzen: Arsenige Säure, Calomel, Quecksilberoxyd.* Krystallinische Stoffe, die Metallglanz besitzen, könnten auf *Arsen, Antimon, Schwefelantimon* und dergleichen aufmerksam machen. (Metallglänzende Kügelchen würden vorläufig als *Quecksilber* gedeutet werden.)

In manchen hierher gehörigen Fällen wird es von Nutzen sein, Schlämmversuche anzustellen. Oft wird es bei Vergiftungen mit *metallischem Arsen, arseniger Säure* und dergleichen Stoffen möglich sein, so viel des Giftes zu isoliren, dass es an seinen charakteristischen Merkmalen zu erkennen ist. Die abgeschlämmten Flüssigkeiten sind für die spätere Untersuchung aufzubewahren.

b. *Organisirte pflanzliche oder thierische Stoffe.* Man suche in obenerwähnten Mischungen zu ermitteln, woraus eine Speise bestand, oder was für Speisen ein Erkrankter oder Gestorbener zuletzt zu sich genommen. Weiter prüfe man, ob nicht etwa Formelemente vorhanden, die uns als Träger oder Begleiter eines Giftes bekannt

sind. Bruchstücke mit grünlichem oder bläulichem Metallglanz aber *ohne* krystallinische Structur, würden die Frage rechtfertigen, ob nicht *Canthariden* nachweisbar sind. Bei einer Vergiftung mit *Krähenaugen* würden uns ebenso die von der Oberfläche derselben stammenden Härchen (vergl. §. 242) auf den rechten Weg helfen. Wären die Blätter der *Juniperus Sabina,* der *Taxus baccata* genossen, so würden sich von diesen Ueberbleibsel ziemlich lange erhalten. Auch die *Samen des Bilsenkrautes, der Belladonna, des Stechapfels, der Taxus baccata etc.* widerstehen lange der Zersetzung und zeichnen sich durch charakteristische Formen aus. Auch auf das Vorhandensein solcher Zellmassen, wie sie in höheren *Pilzen,* z. B. Champignons und ihren giftigen Verwechselungen vorkommen, ist zu achten.

Bei Beurtheilung der Frage, was für Pflanzentheile in Mischungen anwesend, würden uns mitunter vorhandene *Stärkemehlkörnchen* helfen. Man achte auch auf den Zustand, in dem sie sich befinden, ob unversehrt, aufgequollen oder verkleistert, da uns dies ein Bild dafür gewähren kann, ob eine Speise in leicht oder in schwer verdaulichem, ungenügend vorbereitetem Zustande vorliegt.

Es muss weiter auf das Vorkommen von *Fett und fettreichen Pflanzentheilen* Rücksicht genommen werden, einmal, weil auch diese uns ein Urtheil über die Beschaffenheit genossener Speisen und Medicamente gestatten, dann aber, weil sie unsere Aufmerksamkeit auf gewisse giftige Stoffe z. B. *Crotonsamen* richten können (§. 217).

Auf das Vorhandensein von *Blutkörperchen, Eiterkörperchen,* mikroskopischen *Pilzen* u. dergl. zu achten, kann für manche Fälle (Erbrochenes, Harn) geboten sein. Wo man *Blut* zu untersuchen hat, achte man auf die Form der *Blutkörperchen,* ob schon im frischen Blute diese theilweise zerstört, ob Klumpen von Methaemoglobin erkennbar, ob ungewöhnlich viele Leucocyten vorhanden, wie diese sich nach Anwendung der Ehrlichschen Doppeltinction verhalten, ob das Blut das Spectrum des Methaemoglobins, Sulfmethaemoglobins, Kohlenoxydhaemoglobins zeigt. Auch im Harne möge man spectroskopissh auf Blutfarbstoff, Methaemoglobin, Haematoporphyrin, Gallenfarbstoff etc. untersuchen, da Haemoglobinurie, Methaemoglobinurie, ebenso wie Icterus, häufig im Gefolge von Vergiftungen beobachtet werden. (Vergl. namentl. §. 356 ff.) Die Spectra der eben bezeichneten Blutbestandtheile sind auf einer Tafel dargestellt. Alle Ergebnisse solcher Recherchen müssen genau zu Protokoll gebracht werden. Man achte auch auf das Vorhandensein von *Bacterien.* Sowohl das sehr reichliche Vorkommen derselben wie ihr Fehlen können von Werth sein, letzteres weil es gelegentlich die Aufmerksamkeit auf Gifte, welche stark antiseptisch wirken, richten kann.

2) Man kann ferner schon aus der **Farbe** gewisse Schlüsse auf die Natur des Giftes thun. Findet sich Erbrochenes intensiv roth, blau oder violett gefärbt, so kann man an Gegenwart von *Anilinfarben und die schädlichen Verunreinigungen derselben* denken. Blaue Farbe könnte die Aufmerksamkeit auf *Indigschwefelsäure*

oder auf *Cyanverbindungen* leiten, violette Farbe auf *giftige Beeren.* Allerdings kann auch ein unschädlicher Stoff solche Färbungen bedingen, z. B. aus Heidelbeeren etc. Gelbe Färbung der Magen- und Darmwandung, sowie des Muskelfleisches, tritt bei Vergiftung mit *Pikrinsäure* ein. Gelbe Färbung von Erbrochenem oder Mageninhalt kann auch auf *Auripigment, chromsaure Salze etc.* deuten, grüne Farbe auf eine geschehene Reduction der letztern, auch auf *Scheele'sches Grün.* Rothe Färbungen können durch *Realgar, Zinnober, Quecksilberjodid, Mennige* bedingt sei, schwarze durch *Quecksilberoxydul, Kupferoxyd, Tinte etc.*

3) Ist die **Reaction** des zu untersuchenden Objectes auf Lackmus, Curcuma etc. zu controliren. Starke Acidität dürfte in manchen Fällen Anlass geben, die Möglichkeit einer Vergiftung mit *Säuren,* mit *Chlor* oder *Brom, Zinnchlorid, Antimonchlorid* zu erwägen. Hervortretende Alkalescenz würde zur Prüfung auf ätzende *Basen (Kali, Natron, Kalk, Baryt etc.)* auffordern. Bei der Untersuchung von Körpertheilen kann die Prüfung mit Lackmus und Curcuma schon deshalb nothwendig sein, um ein Bild zu erlangen, ob bereits Fäulniss eingetreten oder nicht und ob sich der Körpertheil in normalem oder abnormem Zustande befindet.

4) Durch den *Geruch* kann man häufig schon auf die Anwesenheit von *Phosphor, Blausäure* (vergl. §. 114. 8), von *Alkohol, Aether, Chloroform, Jodoform, ätherischen Oelen, Camphor, Ammoniak, flüchtigen Alkaloiden, Anilin, Nitrobenzol, Phenol, Kreosot, Essigsäure und anderen flüchtigen Säuren, Chlor, Brom, Jod, flüchtigen Chloriden, Schwefelwasserstoff* (von gewissen Sulfureten herrührend), *Opium* aufmerksam werden.

5) Es kann ferner von Vortheil sein, eine kleine Probe der zu untersuchenden Substanz entweder für sich oder mit Wasser und unter Zusatz von Säuren oder Basen zu erwärmen. Namentlich werden hier oft Gegenstände, welche sich durch charakteristischen Geruch auszeichnen, besser als bei gewöhnlicher Temperatur wahrgenommen. Bei **Destillation** der *angesäuerten* Substanz können erkannt werden:

a. *Phosphor,* der neben seinem charakteristischen Geruch auch das seinen Dämpfen eigenthümliche Leuchten zeigen wird. Wo Phosphordampf oder aus dem Phosphor hervorgegangene phosphorige Säure auch nur spurweise vorhanden sind, werden sich ferner Dämpfe entwickeln, die Streifen mit einer Lösung von schwefelsaurem Silber getränkten schwedischen Filtrirpapieres schwarz färben. (Ueber die Unterscheidung dieser Reaction von derjenigen des Schwefelwasserstoffs und anderer flüchtiger Stoffe vergl. weiter unten §. 141.)

b. *Jod und Brom.* Durch die Farbe und den Geruch ihres Dampfes erkennbar.

c. *Flüchtige Säuren,* z. B. *Blausäure* (siehe §. 114 ff.) und *Essigsäure.*

Bei Destillation der mit Kalihydrat alkalisch gemachten Flüssigkeit erkennt man *flüchtige Alkaloide* wie *Coniin, Nicotin* und *Anilin,*

Ammoniak etc. Man kann hierzu die Substanz gebrauchen, welche bereits zu den eben beschriebenen Destillationsversuchen gedient hatte.

6) Oft wird es von Nutzen sein, eine kleine Probe der Substanz **der Dialyse zu unterwerfen.**

Eine Portion der zu untersuchenden Substanz wird, wenn nöthig, zerkleinert, mit so viel destillirtem Wasser gemengt, dass ein dünner Brei entsteht und in einem gläsernen Dialysator höchstens einen halben Zoll hoch geschichtet. Den Dialysator hängt man in ein cylindrisches Gefäss, welches destillirtes Wasser (etwa das vierfache Volum der im Dialysator enthaltenen Flüssigkeit) enthält. Der Boden des Dialysators muss überall von Wasser bespült und das Niveau der Flüssigkeit innerhalb und ausserhalb des Dialysators gleich hoch sein.

Nachdem der Process 24 Stunden angedauert, prüft man eine kleine Probe der äusseren Flüssigkeit, die man, wenn nöthig, auf $^1/_3$ oder $^1/_4$ eingeengt hat, mittelst Schwefelwasserstoff u. s. w. auf giftige Metalle (§. 420 u. ff.), eine andere auf Oxalsäure (§. 83), Meconsäure §. 304), eine dritte (nach §. 225 ff.) auf Alkaloide.

Der Versuch wird, falls kein Anzeichen eines Giftes erlangt wurde, wiederholt nachdem die aus dem Dialysator entleerte Mischung mit Salpetersäure angesäuert und einige Stunden bei 40° digerirt worden.

Es scheint allerdings, als ob einzelne Verbindungen, namentlich solche des Quecksilbers und Silbers mit den Albuminaten durch eine sehr verdünnte Salpetersäure nicht so weit zersetzt werden, dass kleine Mengen des Metalles diffundiren, aber auch bei ihnen wird oft noch ein gewünschtes Resultat erlangt, wenn man sie mit stärkerer Salpetersäure der Digestion unterwirft und später vor dem Einbringen in den Dialysator mit Wasser verdünnt. Bei Gegenwart gewisser Gifte wie Sn- und Sb-Verbindungen, wird man vor der Dialyse besser mit Salzsäure behandeln.

Vermuthet man Cantharidin, so kann man die der Dialyse unterworfen gewesene saure Flüssigkeit später mit Kalihydrat stark alkalisch machen und nun wieder der Dialyse aussetzen. Die äussere Flüssigkeit wird nach 24 Stunden abgegossen, mit Schwefelsäure sauer gemacht, mit Aether geschüttelt, der Aether verdunstet und der Rückstand geprüft, ob er, auf die Haut gebracht, Blasen ziehe.

Der Diffusionsversuch kann mitunter Antwort geben auf die so wichtige Frage, ob das Untersuchungsobject das Gift noch in *wasserlöslicher Form* enthält, desgl. darauf, welche *Verbindungsform* eines giftigen Körpers vorliege. Als Beispiel wie wichtig gerade dieser Punkt werden kann, ziehe ich den schon erst citirten Fresenius'schen Fall an (§. 7 Anm.). Das dort gefundene Arsen war in unlöslicher Form vorhanden, während bei der ziemlich gleich lange beerdigten Leiche eines mit Arsen vergifteten Mannes es noch gelöst ins Diffusat einging. Sehr wichtig ist es im Falle, dass die Destillationsprobe Blausäure ergab, im Diffusate auf Blutlaugensalz resp. $HgCy^2$ zu prüfen (§. 115 ff.).

7) Man kann ferner einen Theil des Objectes nach Digestion mit verdünnter Säure einem **electrolytischen Versuche auf Metalle** unterwerfen, wie ich ihn in §. 462, §. 473. 3, §. 486. 3, §. 498, §. 512. 4 und §. 548. 10 nach dem Vorgange von Bergeret und Mayençon und in §. 419 nach van Italie beschreiben will, oder

8) Eine Probe nach der Methode von Verykens auf Metalle untersuchen (§. 418. XII).

§. **16. Ausnutzung der Vorversuche.** Liegt keine auf ein bestimmtes Gift gerichtete Anfrage vor, so ist es Regel, zuerst auf die Klasse von Giften zu untersuchen, von der nach dem Ausfall der Vorproben ein Repräsentant zu erwarten steht.

§. **17. Fortsetz.** Ist bei den Vorproben keinerlei Anzeichen des Vorhandenseins von Ammoniak, Ammoniakderivaten und flüchtigen Alkaloiden, Phosphor, Schwefelmetallen, Chlor, Brom, Jod, Cyan, ätzenden und flüchtigen Säuren, Alkohol, Aether, Chloroform, ätherischen Oelen, Camphor, Nitrobenzol, Anilinfarben, Pikrinsäure erzielt worden, und liegt kein bestimmter Verdacht für eine dieser Substanzen vor, so braucht man auch nicht weiter auf sie zu untersuchen.

B. Verfahren die einzelnen Gifte abzuscheiden und zu erkennen.

Vorbemerkungen.

§. **18. Gang der Untersuchung.** Schon in §. 14 habe ich angedeutet, wie man in einem Falle, in dem das vorhandene Material möglichst auszunutzen ist, nach und nach in einem und demselben Theile des Objectes auf die grössere Menge zu berücksichtigender Gifte untersuchen kann. Jenem Vorschlage will ich, um meinen Gegenstand möglichst systematisch abzuhandeln, in Betreff der Reihenfolge, in welcher ich die Gifte bespreche, im Allgemeinen mich anschliessen.

Wir hätten demnach unser Material in sechs Gruppen zu ordnen, die derart auf einander folgen sollen, dass diejenigen Untersuchungen, durch welche das Object am stärksten verändert wird, in die 5. kommen.

Jeden Abschnitt werde ich mit Erörterungen über die in denselben zu verweisenden Gifte, die Art ihrer Wirkung und Abscheidung etc. einleiten, sodann die eingehende Besprechung der Gruppenglieder folgen lassen.

Specielle Methoden zur Lösung bestimmt formulirter Fragen etc. werde ich an geeigneter Stelle anbringen.

Dem Experten bleibt es überlassen, ob er mit einer Portion seines Materials den ganzen Gang der Untersuchung durchmachen oder die in §. 14 proponirte Vertheilung desselben und die gleichzeitige Untersuchung auf die Hauptgruppen ausführen will. In letzterem Falle wird er in jedem Abschnitte des Buches den dort behandelten Gegenstand soweit nöthig abgegrenzt finden. Abkürzungen des Untersuchungsganges haben sich nach dem Ausfall der Vorversuche zu richten.

Die 6 Gruppen werden umfassen 1) die halogenen Metalloide und anhangsweise Ozon und Wasserstoffsuperoxyd, ferner die starken Säuren, 2) giftige Gase, 3) andere flüchtige Gifte wie Phosphor, Phenol, Nitrobenzol etc., 4) Alkaloide, Glycoside, Bitterstoffe etc. 5) Schwermetalle, 6) Gifte aus der Klasse der Leichtmetalle.

Wenn bei Aufstellung dieser Gruppen in erster Linie Rücksicht genommen wurde auf die chemischen und physiologischen Eigenthümlichkeiten der versch. Gifte, so habe ich dabei zugleich doch auch die Frage der Isolierung durch ähnliche Manipulationen berücksichtigt. Es lässt sich wohl angeben, dass die Glieder von Gruppe 1) meistens auf dem Wege der *Extraction* mittelst Wasser, Alkohol etc., Gruppe 2 und 3 durch *Destillation*, Gruppe 4 durch *Ausschüttelung*, Gruppe 5 und 6 nach *Zerstörung* der org. Subst. durch starkwirkende Chemicalien wie Chlor etc. oder Verbrennung isoliert werden können, aber Abweichungen hievon kommen doch nicht selten vor.

Halogene Elemente und starke Säuren.

Allgemeine Bemerkungen.

§. **19. Wirkungsweise etc.** In dieser Gruppe stellen wir die Elemente Chlor, Brom, Jod und anhangsweise Ozon und Wasserstoffsuperoxyd, ferner die stärkeren Säuren zusammen. Die drei ersteren sind, wo sie im ungebundenen Zustande auf den Körper einwirken, zu sehr energischen Reactionen befähigt, während einzelne Verbindungen derselben bekannt sind, die erst in grossen Dosen schädlich wirken, oder kaum als Gifte bezeichnet werden können. Auch das erst seit einigen Jahren bekannte Fluor wird sehr energische Wirkungen auf die Schleimhäute ausüben, da es bei Gegenwart von Wasser neben der stark ätzenden Flussäure (§. 63) Ozon bildet. Bisher hat aber dieses Element für die Praxis noch keine Bedeutung.

Auch von den stärkeren Säuren, namentlich den Mineralsäuren, kann Aehnliches gesagt werden. Wo sie im freien Zustande in concentrirter Form wirken, zerstören sie nicht selten die organischen Gewebe, so dass wir sie zu den gefährlichsten Giften rechnen müssen. In starker Verdünnung ist ihre Wirkung eine schwache und in Salzform angewendet werden sie oft als unschädlich betrachtet werden können.

Ihrer Wirkung nach gehören die hier zu besprechenden Gifte vorzugsweise in die Klasse derjenigen Stoffe, welche tiefgehend anatomische Veränderungen an den Organen veranlassen und bei denen demnach in erster Linie die *Applicationsstelle* in Betracht kommt. Bei den Halogenelementen, bedingungsweise auch der Salpetersäure, handelt es sich z. Th. um Verbindungen, welche sie oder ihre nächsten Umsetzungsproducte mit den thierischen Geweben eingehen. Bei Schwefelsäure und anderen starken Säuren besteht die Wirkung vorzugsweise darin, dass sie die Eiweisskörper zersetzen, die dadurch

bedingte Aetzung kann meistens einer festen Mortification entsprechend gelten. Organische Säuren, wie Wein- und Citronensäure werden in kleinen Dosen als unschädlich erkannt, erst wenn sie in grosser Menge genommen werden, verursachen sie Störungen im Körper. Als specifisch giftig kann die Oxalsäure gelten. Die hierher zu rechnenden Stoffe interessiren uns übrigens auch desshalb; weil sie häufig in Salzform, mit giftigen Basen vereinigt, in das Object gerichtlich chemischer Untersuchungen gelangen.

Alle diese Substanzen sind nur dann bei der Untersuchung zu berücksichtigen, wenn die Vorproben oder die bei der Obduction aufgefundenen Symptome dazu auffordern.

Einzelne dieser Gifte wird, man wie gesagt, schon durch blosse *Extraction* des Objectes mit Wasser oder Weingeist aufnehmen und in solchen Auszügen durch Reactionen darthun können.

Chlor.

§. **20. Vergiftungen** mit Chlor sind mehrfach vorgekommen und zwar durchgängig solche, bei denen das Chlor in Gasform, wie es bei gewissen chemischen Processen angewendet wird (Chlorkalkfabrikation, Schnellbleiche, Desinfection etc.), wirkte [1]). (Es soll schon, zu 0,04—0,06 pro M. der Luft beigemengt, giftig wirken.) Der innerliche Gebrauch des in der Medicin angewendeten *Chlorwassers* hat wohl bisher noch nicht zu einer Vergiftung geführt. Dagegen müssen wir hier einiger in der Technik benutzter Verbindungen des Chlors gedenken, welche, wie z. B. der *Chlorkalk*, das *Eau de Labarraque* (unterchlorigsaures Natron und Chlornatrium) und *Eau de Javelle* (unterchlorigsaures Kali und Chlorkalium), beim Zusammenkommen mit schwachen Säuren, selbst der Luftkohlensäure, die dem Chlor ähnlich wirkende unterchlorige Säure entwickeln.

§. **21.** Die **Wirkung und die Symptome** einer Chlorvergiftung, soweit sie uns interessiren, sind wenig studirt. Es liess sich vorzugsweise Reaction auf die einzelnen Theile des Respirationsapparates nachweisen. Niesen, Husten, Dispnoe, Glottiskrampf, mitunter vermehrte Schleimabsonderung, blutige Sputa etc. sind meist die ersten Anzeichen einer geschehenen Vergiftung, in deren weiterem Verlauf sich mehr oder minder deutlich entwickelte Erscheinungen der Laryngitis und Bronchitis, oder der Pneumonie darbieten. Es sind diese Symptome, wie gesagt, auf chemische Veränderungen zurückzuführen, welche die vom Chlor berührten Gewebe erfahren. Bryk [2]) behauptet, dass sich auf denselben ein dünner zerfliesslicher Schorf bilde und dass die berührten Epithelien und Bindegewebe fettig metamorphosirt würden. Bei der Section hat man mitunter (bei Kaninchen) die

---

[1]) Vergl. Böhm „Handb. d. Intoxicationen" Leipzig 1880 p. 6, Binz in Arch. f. exp. Path. B. 13 p. 139 (1880), Kobert „Lehrb. d. Intoxicationen" 1892 p. 367.

[2]) Arch. f. path. Anat., Bd. 18, p. 377. Siehe auch Lehmann in d. Deutsch. Med. Ztg. Jg. 1886, p. 887. Eine Vergiftung beim Menschen siehe Cameron in d. Dublin Quarterl. Journ. Jg. 1870, p. 116.

Farbe der Lunge verändert, namentlich die unteren Lappen derselben hellgelb mit schwarzen Flecken besetzt gefunden, auch die Consistenz war eine andere, mitunter ein Theil der Lunge wie ausgetrocknet. Bei Versuchen an Thieren, bei denen man Chlorwasser oder Chlorkalk in grösseren Gaben in den Darm brachte, soll die Wirkung mitunter bis zur Gastroenteritis gesteigert, die Wandung des Darmtractus bei der Section dem entsprechend verändert gewesen sein. Uebrigens hat Hertwig Chlorkalk bei Thieren in grossen Dosen angewendet, ohne dass der Ausgang des Vers. ein tödlicher war und Lehmann konnte bei seinen Versuchsthieren im Magendarmcanal keine Haemorrhagien beobachten. Bei Inhalationen wurde nach Lehmann [1]) beim Menschen Cl und Br nur zu etwa 1—3 oder 4 Millionstel als Luftbeimengung ertragen und es wurde aus solchen Mischungen das Cl (und Br) vollständig vom Körper absorbirt (wobei wohl die Nasenschleimhaut eine hervorragende Rolle spielte).

Die Produkte der chemischen Processe, welche bei Einwirkung von Cl auf die Gewebe des thierischen Körpers entstehen, sind nicht genügend studirt. Neben der Addition des Cl kommt Substitution für Wasserstoff, namentlich aber bei Gegenwart von Wasser Oxydation und Bildung von HCl in Betracht. Voraussichtlich kann meistens die Addition als das primäre, die Oxydation als secundär angesehen werden. Immer kann man behaupten, dass der chemische Process schnell verläuft und dass sehr bald das Chlor nicht mehr als solches vorhanden ist. Es ist schwer verständlich, dass viel Chlor als solches ins Blut gelange und wie Walace behauptet, als solches in den Harn übergehe. Grossentheils wird es erst nach seiner Verwandlung zu Salzsäure etc. in das Blut gelangen und durch den Harn und die Faeces in Form von Chloriden ausgeschieden werden. In dem unten citirten Dubliner Fall beobachtete man Chlorgeruch beim Oeffnen der Schädelhöhle [2]) und auch Binz behauptet, dass sich „disponibles Chlor“ auf dem Querschnitt des Gehirns nachweisen lasse.

§. 22. **Erkennung.** Da verhältnissmässig geringe Mengen freien Cl schon sehr heftig wirken können, so wird man wohl kaum jemals in der Zunahme des Chloridgehaltes der Excrete ein Mittel finden, stattgehabte Vergiftung zu beweisen. Wenn Cl einer Speise oder einem Getränke beigemischt war, wird es bald zersetzt sein und sich der Nachweisung entziehen. Leichter würde schon der Nachweis gelingen, wenn, etwa durch Verwechselung, eine Vergiftung mit einer der oben bezeichneten Bleichverbindungen vorgekommen wäre [3]). Man kann, da alle diese Verbindungen schon durch die Magensäure zerlegt werden, ja, da die einfach wässrige Lösung der Verbindungen nur minder energische, aber doch dem Cl analoge Oxyda-

---

[1]) Arch. f. Hyg. B. 17 p. 324 (1893).

[2]) Arch. f. exp. Pathol. B. 13, p. 139. 1880.

[3]) Vergiftung mit Eau de Javelle bei Tardieu-Roussin, Charles in d. Annal. d'Hyg. publ. Jg. 1876 p. 550.

tion veranlassen kann, ähnliche Symptome wie bei Cl erwarten. Man kann auch erwarten, im Erbrochenen, im Mageninhalte einen Rest des unzersetzten Giftes anzutreffen, besonders wenn als solches Chlorkalk benutzt worden. Bei der Section wird dann auf den Geruch nach Cl oder unterchloriger Säure zu achten sein, den die Contenta darbieten. Hier würde man durch Uebergiessen eines Theiles der Contenta mit verdünnter Schwefelsäure den Geruch nach Cl deutlicher hervortreten lassen und, namentlich bei Erwärmen, vielleicht auch die grüngelbe Farbe des Chlorgases erkennen, doch muss man sich vor Verwechselungen hüten. Ein Chloride (Kochsalz) enthaltendes Untersuchungsobject, welches zugleich Mangansuperoxyd oder chlorsaures Kali etc. führte, würde z. B. mit Schwefelsäure gleichfalls Cl liefern. Bei Vergiftung mit Bleichsalzen wäre auch das Object auf gesteigerten Gehalt an Kalk- (resp. Kali- oder Natron-) salzen zu prüfen.

§. 23. **Reaction und Nachweisung.** Will man in einem *Luftgemenge* freies Chlor nachweisen, so kann zunächst schon der *charakteristische Geruch* als Anhaltspunkt genommen werden. Die Farbe des Gases würde nur in sehr chlorreichen Gemischen sich zeigen. Ein Streifen Papier, welcher mit einer verdünnten Jodkaliumlösung und mit Stärkekleister getränkt ist, wird in chlorhaltiger Atmosphäre sogleich gebläuet. Die Bläuung schwindet bei fortgesetzter Einwirkung von Cl (auch Ozon und salpetrige Säure, sowie Untersalpetersäure könnten diese Erscheinung veranlassen, beim Ozon — §. 43 — würde aber das Papier alkalische Reaction annehmen). Diese React. könnte man auch mit dem Harn oder der Gehirnmasse Vergifteter versuchen. Ebenso könnte man versuchen, aus der frischen Leiche eines durch Chlorinhalation getödteten mittelst einer an die Luftröhre befestigten Glascanüle Luft der Bronchien in Jodkalium-Kleister zu leiten und so einen Rest des Cl nachzuweisen. Ein Streifen Papier mit Lackmus- oder Indigolösung getränkt, wird entfärbt. Metallisches Silber überzieht sich in einer Chlor-Atmosphäre mit einer Schicht Chlorsilber, die am Lichte bald schwarz wird und deren Farbe dann auf Zusatz von Ammoniak nicht schwindet (Unterschied von Schwefelsilber). Sonstige React. des Cl vergl. §. 28, §. 61 u. 241.

§. 24. **Eigensch.** d. Cl und einiger Praepar. desselben. Das *Chlor* ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, von grüngelber Farbe, von eigenthümlichem Geruch und Geschmack.

Chlorwasser ist gelblich gefärbt. Es besitzt den Geruch des Chlors und soll etwa 0,4 Procent Chlor enthalten. Es zersetzt sich unter Einfluss des Lichtes, indem Salzsäure entsteht, wirkt wie freies Chlor auf organische Pigmente, bläuet den Jodkaliumkleister wie freies Chlor. Mit Quecksilber geschüttelt, muss es seinen Geruch und die übrigen Reactionen des freien Chlors verlieren.

Chlorkalk des Handels enthält 25—30 Procent wirksames Cl. Es ist ein staubiges Pulver, hygroskopisch. Der wässrige Auszug wirkt an sich schon auf Lackmus und Indigo entfärbend; mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt er Cl.

Eau de Labarraque und Eau de Javelle reagieren der Lösung des Chlor-

kalkes ähnlich, nur dass natürlich die den Natrium- und Kaliumverbindungen zukommenden Reactionen zu erwarten sind.

Will man in Chlorwasser oder Destillaten das Cl *quantitativ* bestimmen, so kann das nach Zusatz von Jodkalium durch Titriren mit $^1/_{10}$ Natriumthiosulfat geschehen. 1 cc. der Lös. ist gleich 0,00354 Grm. Cl. Soll dies in Luftmischungen geschehen, so leitet man ein bekanntes Volum derselben in KJ-Lösung und titrirt wie oben.

Vom *chlorsauren Kali* wird §. 603 die Rede sein. Vergl. auch §. 55. 5.

Die *Chloride* sind nur dann giftig, wenn dem in ihnen vorhandenen Metalle giftige Wirkung zugeschrieben werden kann.

Brom.

§. **25. Wirkung.** Mit dieser Substanz ist selten eine Vergiftung vorgekommen [1]. Nur ein Selbstmord mit einer Unze Br, ist ausführlicher von Smell beschrieben worden. Wenn das Br auch schwächere chemische Wirkung besitzt, als das Cl, so wird dasselbe — in Substanz angewendet, wie dies in dem Smell'schen Falle geschah — eine sehr weitgehende Veränderung der betroffenen Organe bewirken. Es ist als eine im gewöhnlichen Zustande flüssige Substanz bei Weitem mehr concentrirt, als das gasförmige oder in Wasser gelöste Chlor. Die Wirkung ist der des Cl analog, nur wird die concentrirte Form, in der es vorliegt, ungleich heftigere Aetzung veranlassen. Smell berichtet, dass in dem von ihm beobachteten Falle der Tod unter den Symptomen einer Gastritis mit rasch verlaufendem Collapsus erfolgte. Er konnte starke Affection der Schleimhäute in den Respirationsorganen nachweisen; die von Br berührten Stellen waren rothgelb, die Magenwandung mit einer schwärzlichen Fläche bedeckt, wie gegerbt, die Leber hyperämisch, das Blut dunkelbraun, auch Bauchfell und Netz waren rothgelb. Bei Oeffnung der Bauchhöhle trat der Geruch des Br hervor. Das vor dem Tode Erbrochene hatte ebenfalls den, freiem Br eigenthümlichen, Geruch. Ueber Wirkung des Br auf die Haut siehe die unten citirt. Arbeit Sehrwalds. Dem Br ähnlich wird das Chlorbrom wirken. Für wässrige Lösungen des Br gilt das vom Chlorwasser Gesagte. Die Bromide wirken erst in grösseren Mengen giftig, es sei denn, dass das in ihnen vorhandene Metall zu den Giften gerechnet werden muss.

§. **26. Resorption.** Wahrscheinlich wird auch das Br grossentheils erst nach seiner Umwandlung zu Bromwasserstoffsäure etc. in das Blut übergehen, oder, sollte es einmal als solches ins Blut gelangen, hier doch später z. Th. in ein Bromid umgeändert werden. Im Harne, in den Secreten der Drüsen etc. wird es sich in Form von Bromiden, namentlich des Kaliums, Natriums und Magnesiums finden. Im Ganzen gilt von diesem Körper das vom Cl Gesagte und später beim Jod zu Erwähnende. Eine Vergiftung mit Br ist, da dieser Stoff nach Rabuteau im thierischen Körper unter normalen Umständen nur in verschwindend kleinen Mengen auftritt, leichter nachzuweisen, als

---

[1]) Vergl. Böhm a. a. O. p. 24, Lehmann Arch. f. Hyg. B. 7 p. 231 (1888), Binz a. a. O., Sehrwald Wiener med. Wochenschr. Jg. 1885, No. 25 u. 26.

eine Vergiftung mit Cl. Selbst längere Zeit nach dem Tode würde man den abnormen Gehalt an Bromverbindungen noch darthun können, hätte aber selbstverständlich bei exhumirten Leichen den Beweis zu führen, dass die Verbindung nicht zufällig oder als Medicament in das Object gelangte. Nach Einführung von Br und seinen Verbindungen in den Thierkörper wird man diese im Harn, der Milch, dem Speichel und Schweiss nachweisen können.

§. **27.** Zur **Nachweisung** hat man zunächst zu versuchen, ob das Object beim Erwärmen für sich freies Br abgiebt, und dann dasselbe durch Destillation abzuscheiden. Ist bereits alles Brom in chemische Verbindung eingegangen, so ist das Object der Untersuchung mit einer Lösung von $K^2Cr^2O^7$ zu durchtränken, mit verdünnter Schwefelsäure stark anzusäuern und nun der Destillation zu unterwerfen. Flüssigkeiten, wie Harn etc. können vorher durch Eindampfen mit soviel Kali, dass alkalische Reaction vorhanden, auf ein kleines Volum concentrirt werden. Organe, wie Leber u. s. w., werden mit Kalilauge gemengt, ausgetrocknet, im Silbertiegel soweit möglich verbrannt und dann der Verbrennungsrückstand mit Chromat und Schwefelsäure destillirt. Auch für Harn, überhaupt für alle Gemenge, in denen organische Substanzen vorhanden sind, ist es besser, die eben beschriebene Zerstörung vorzunehmen.

Niemals sollte man, wenn man *Harn* auf Br untersuchen will, versuchen, das Br durch Cl frei zu machen und durch Chloroform oder Schwefelkohlenstoff auszuschütteln. Die Färbung wird bei kleinen Mengen völlig ausbleiben und selbst bei grösseren nicht so intensiv werden, als man nach der Menge des Br erwarten sollte. Auch wird Chloroform und Schwefelkohlenstoff beim Schütteln mit Harn zu feinen Kügelchen vertheilt, die nur schwer wieder zusammenlaufen [1]).

Das Destillat, in dem man Br vermuthet, muss vorsichtig abgekühlt und so aufgefangen werden, dass möglichst wenig desselben verloren geht. Es wird, wenn es reich an freiem Br ist, bräunlich-orange gefärbt sein und muss Lackmus und Indigo entfärben. Sollten im Untersuchungsobjecte Chlorverbindungen vorhanden gewesen sein, so würde das Destillat Chlorbrom enthalten.

Um Organe mit Brom Vergifteter (welche nicht mehr nach Brom riechen, aber sauer reagiren) zu untersuchen, extrahirt Vitali 24 Stunden mit ca. 8 Th. Alkohol, destillirt vom Filtrate zuerst den Alkohol ab, dann, nachdem die Vorlage gewechselt, auch das Wasser, mit welchem Bromwasserstoff übergeht. Dieser kann nach §. 28 oder so nachgewiesen werden, dass man mit Schwefelsäure und etwas Kupfersulfat eindampft, wobei ein violett brauner Rückstand wasserfreien Kupferbromides bleibt. Es kann endlich noch der Retortenrückstand weiter erhitzt werden, wobei Bromammonium (und Brom) überdestilliren.

Auch der in Alkohol unlösliche Rückstand des Objectes enthält Bromverbindungen, die z. Th. durch verdünnte Lösung von

---

1) Apoth. Jahrg. 6, p. 358.

Natriumcarbonat extrahirt und nach dem Eindampfen und Schmelzen (event. unter Zusatz von Kali) nachgewiesen werden können [1]).

§. **28. Erkennung.** Man neutralisirt das Destillat mit Kalihydrat, verdunstet zur Trockne und glüht den Rückstand. Die geglühte und wieder erkaltete Masse wird, in Wasser gelöst, zu folgenden *Reactionen* angewendet:

1. Ein Theil derselben wird vorsichtig tropfenweise mit Chlorwasser versetzt, bis intensiv gelbliche oder orange Färbung eingetreten und mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff geschüttelt. Letztere Flüssigkeiten nehmen tief orange Farbe an; ein Ueberschuss von Cl macht die Färbung wieder heller, weil Chlorbrom entsteht. Schwefelkohlenstoff lässt nach Fresenius [2]) noch in 10 cc. einer Lösung von 1 : 30000 Br erkennen, Chloroform 1 : 20000.

2. Ein anderer Theil der wässrigen Lösung der geglühten Masse wird mit Salpetersäure neutralisirt und mit Silbernitrat versetzt. Es muss ein fast farbloser käsiger Niederschlag entstehen, der sich am Lichte dunkel färbt, der in verdünnter Salpetersäure nicht und in Aetzammoniak schwer löslich ist und, mit Chlorwasser übergossen, das Brom an die überstehende Flüssigkeit abgiebt. Wird salpetersaures Quecksilberoxydul angewendet, so entsteht ein gelblicher Niederschlag, der ebenfalls in Salpetersäure unlöslich ist, sich aber in Chlorwasser mit gelbbrauner Farbe löst.

§. 29. Als **Corpus delicti** kann man etwas Bromsilber aufbewahren.

§. 30. **Quantit. Best.** Wollte man das Brom *quantitativ* bestimmen, so könnte man den aus einer bekannten Menge des Objektes nach §. 28 2. dargestellten Silberniederschlag, nachdem er ausgewaschen und bei 100° getrocknet worden, wägen. 100 Theile entspr. 42,54 Theilen Br. Wäre neben Br auch Cl im Destillate gewesen, so würde auch dieses einen Silberniederschlag gegeben haben. Man erhitzt den Silberniederschlag in einer Kugelröhre aus schwer schmelzbarem Glase zum Schmelzen und vertheilt an den Wandungen der Kugel möglichst gleichmässig. Man tarirt dann die wieder erkaltete Kugelröhre, erhitzt dieselbe später wieder, bis der Inhalt geschmolzen und leitet dann einen Strom trocknen Chlorgases hindurch. Nach etwa 20 Minuten wird das Cl durch atmosphärische Luft verdrängt, die Röhre abgekühlt und gewogen. Das Durchleiten von Cl wird später unter ähnlichen Bedingungen so lange wiederholt, bis zwei aufeinanderfolgende Wägungen gleiche Resultate ergeben haben. Multiplicirt man die beobachtete Gewichtsabnahme mit 4,223, so bekommt man als Product die Menge des vorhanden gewesenen Bromsilbers. Die Giftigkeit des Br ist derjenigen des Cl analog, d. h. die Intensität proportional den Atomgew. (80 : 35,46).

Sollte eine zu untersuchende Substanz einmal sehr viel Cl und nur wenig Br enthalten, so kann man durch fractionirte Fällung einen an Br reicheren Niederschlag erzielen. Die ersten Mengen von salpetersaurem Silber, die in die Flüssigkeit gelangen, fällen nur Br, erst nachdem alles Br in den Niederschlag gelangt ist, wird auch Chlor gefällt.

§. **31.** Die **Bromide,** von denen namentlich das in der Medicin angewendete *Bromkalium* [3]), *Bromnatrium, Bromammonium,* ferner

---

[1]) L'Orosi V. 10, p. 400. [2]) Zeitschr. f. anal. Ch., Jg. 1, p. 46 (1862).

[3]) Ueber Vergiftung mit Bromkalium siehe Gaz. hebdom. de Méd. Jg. 1868, No. 17 und Boston med. and surg. Journ., Jg. 1868, p. 282. — Nach

die des *Zinks und Kadmiums* zu nennen sind, würden sich durch Digestion mit Wasser dem Objecte entziehen lassen, sie müssen bei der Destillation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure Brom abgeben. Die Basen der beiden letztgenannten Salze werden schon bei der Untersuchung auf unorganische Gifte gefunden. In Bezug auf *chronische Vergiftungen* durch Bromide vergl. Fröhner [1]). Bromsaure Salze werden in ihren Wirkungen mit den entsprechenden chlorsauren Salzen übereinstimmen, doch haben sie bisher keine praktische Bedeutung erlangt [2]).

§. 32. **Eigenschaft. d. Br. und seiner Verb.** *Brom* ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, rothbraun gefärbt. Es erstarrt zwischen — 18° — 25°. Schon bei gewöhnlicher Temperatur entlässt es rothen Dampf, sein Siedepunkt aber liegt bei + 47°. Brom riecht dem Chlor ähnlich; sein Dampf ist irrespirabel. Wasser löst in 33 Theilen 1 Th. Die Aetherlösung ist noch gelb gefärbt, wenn man mit 10 cc. wässriger Lösung schüttelt, die 1 : 10000 enthält. Früher wurde meistens diese Aetherprobe beim Nachweise des Broms benutzt, jetzt wählt man Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, da ihre Lösungen intensiver gefärbt sind.

Kalium, Natrium und Ammonium bromatum sind in Wasser leicht und auch in Weingeist löslich.

Chlorbrom bildet eine rothgelbe Flüssigkeit, die schon bei gewöhnlicher Temperatur rothe Dämpfe entlässt.

Jod.

§. 33. **Vergiftung.** Auch dieses Element ist bisher nicht gerade häufig zu absichtlichen Vergiftungen verwendet worden, nur einige Selbstmorde mit Jodlösungen finden sich in der Literatur verzeichnet. Zufällige Vergiftungen sind bei der reichlichen Verwendung, die das Jod in Medicin und Technik gefunden, häufiger vorgekommen und zwar sowohl nach unmässig innerlichem Gebrauch, als auch nach Inhalation von Joddämpfen, sowie endlich nach unvorsichtiger äusserlicher Anwendung (Jodtinctur etc.). Ausser dem *freien* J und den gebräuchlichen med. Präp., in denen dieses vorhanden *(Tinctura jodi, Lugolsche Jodsolution*, d. h. Jod mit Hülfe von Jodkalium in Wasser gelöst, *Jodglycerin etc.)*, würden hier noch eine Anzahl von *Verbindungen* zu nennen sein. Die letzteren lassen sich in drei Gruppen bringen, 1. solche, in denen das J so schwach gebunden ist, dass es leicht frei wird und deren Wirkung deshalb derjenigen des freien J gleichkommt, z. B. *Bromjod, Chlorjod, Jodschwefel, Amylum jodatum, Jodalbumin;* 2. solche, in denen das J noch mit einem gesundheitsgefährlichen Metalle oder Radical verbunden ist und bei denen die Wirkung demnach als eine combinirte bezeichnet werden muss *(Zink-, Kadmium-, Quecksilberjodür* und

---

Einführung in den Körper werden die Bromide nur langsam wieder durch den Harn eliminirt. Vergl. an ersterer Stelle und in den Compt. rend. T. 70, p. 882 (Jg. 1870). S. ferner die psychiatrische Lit. der letzten Jahre und Lewin „Nebenwirkungen der Arzneimittel", Berlin 1881, p. 135.

[1]) Toxicol. p. 93.

[2]) Vergl. Rabuteau Gaz. hebdom. de Méd. Jg. 1868, No. 5, 8 u. 17 und Gaz. méd. de Paris Jg. 1869 p. 312.

Quecksilberjodid, Jodcyan); weiter 3. solche, die in kleineren Dosen ohne Nachtheil ertragen werden, die deshalb bei einer Vergiftungsuntersuchung nur dann Beachtung finden können, wenn sie in sehr grossen Quantitäten angetroffen werden *(Kalium-, Natrium-, Ammoniumjodid)*. 4. Jodsaure Salze, 5. Verbindungen wie Jodoform, Jodal, Jodol, bei welchen die Wirkung des J mehr zurücktritt und von einer specif. React. auf den Körper gesprochen werden kann.

§. **34. Wirk. und Resorpt.** Bei *Vergiftungen* [1] *mit Jod oder dessen Lösungen* findet man die betroffenen Körpertheile meistens dunkelbraun gefärbt, denn die Verwandschaft der Eiweisskörper zum J ist eine grosse. Hände und Lippen zeigen, wohin etwas des Giftes gelangte, diese Färbung, und wenn dieselbe auch an den der Luft ausgesetzten Körpertheilen allmählig schwindet, oder wenn die jodhaltigen Partien auch abgestossen werden, so bleibt sie doch während einiger Stunden unverkennbar. Auch die erbrochenen Massen sind bei solch einer Vergiftung häufig gelbbraun gefärbt. Finden sich in denselben zugleich stärkemehlhaltige Substanzen, so bedingen diese eine bläuliche Färbung.

Bei der Section findet man nach innerl. Anw. von J die Schleimhaut des Magens und Darmes theilweise noch gefärbt, theilweise bereits abgestossen, ulcerirt und haemorrhagisch verfärbt. Herz, Niere u. a. Org. sind mitunter fettig degenerirt und in der Niere findet sich oft Glomerulonephritis. Das als freies J eingeführte Gift wird wohl z. Th. in Jodnatrium oder Jodkalium und jodsaures Salz umgewandelt. Würde bei einer Intoxication mit J kein tödtlicher Ausgang erfolgen, so würde man auch erwarten dürfen, dass das Gift in Form der eben bezeichneten Verbindungen aus dem Körper abgeschieden werde. Rees u. A. haben jodsaures Salz im Harne aufgefunden, was scheinbar im Widerspruch steht zu der Erfahrung Rabuteau's, derzufolge in den Körper gebrachte Jodate zu Jodüren reducirt excernirt werden [2]. Ein Theil des J wird bald nach geschehener Einführung im mitunter albuminhaltigen Harne nachweisbar sein; auch den Schweiss und andere Drüsensecrete, (Exsudate von Vesicantien, Fruchtwasser, Milch, die Expirationsluft etc. hat man jodhaltig beobachtet) werden bald bemerkbare Mengen desselben enthalten. Die

---

[1]) Ueber die Toxicologie des Jods vergl. die schon beim Cl und Br citirten Abhandlungen von Böhn, Binz, Kobert u. A., ferner Berg „Beitr. z. Pharmacol. und Toxicol. d. Jodpräp.", Diss. Dorpat 1875, Rose, Arch f. path. Anat. B. 35, p. 12 (1866), Herrmann, St. Ptbger. med. Ztschr. Jg. 1869, p. 336, Rozsahegyi im Jahresb. f. Pharmacie und Toxicologie Jg. 1878, p. 564 ff. Eine Vergiftung mit Jodtinctur siehe Apoth. Zeitung Jg. 1887, No. 97, desgl. Jahresb. f. Pharm. Jg. 1886, p. 419.

[2]) A. a. O. Binz behauptet, dass das im Körper zunächst entstehende Jodat immer mehr reducirt werde und zuletzt im Harn als Jodid erscheine (Arch. f. exper. Pathol. B. 13, p. 139. 1880 u. B. 8, p. 309. 1878). Vergl. auch Möller, Pharm. Unters. über Jodoform und Jodsäure. Bonn 1877 desgl. Köhler, D. Ztschr. f. pr. Med. Jg. 1877 und 1878, Böhm, Sitz.-Ber. der Ges. z. Beförd. d. Naturw. in Marburg Jg. 1884 p. 158.

Abscheidung des J vollendet sich aber nur langsam. Die meisten Secrete des Körpers enthalten, wie gesagt, Jodverbindungen, und so kommt es, dass das mit einzelnen dieser in den Tractus intestinalis secernirte Jodid mehrmals wieder ins Blut aufgenommen wird, theilweise mit dem Harne, theilweise mit den Secreten wieder zur Abscheidung gelangt [1]). In den Faeces kommen Jodverbindungen nur in geringer Menge vor.

Bei einer Vergiftung mit Jodverbindungen schädlicher Schwermetalle wird bald die Wirkung des J, bald die des Metalles prävaliren; es lässt sich über dieselben kaum etwas Allgemeines sagen, auch hier und Fall 5 ist es wahrscheinlich, dass die Jodverbindung wenigstens zum Theil zersetzt und das J als Natrium- oder Kaliumjodid resorbirt werde. Man wird auch hier den Harn und die drüsigen Organe prüfen müssen.

Wenn einmal eine concentrirte Lösung eines in die dritte Gruppe gehörigen Jodides (Jodkalium etc.) in den Magen gelangte, so würde Intoxication erfolgen. Aber man beobachtet (KJ) eine merkwürdige Verschiedenheit der Wirkungsenergie verschiedenen Personen gegenüber. Auf die chronische Vergiftung mit diesen Verbindungen einzugehen, würde unsere Aufgabe übersteigen, auch für sie ist zu bemerken, dass sich die völlige Abscheidung des Jodes durch Harn, Schweiss etc. erst innerhalb mehrerer Tage, ja mitunter noch langsamer vollendet [2]).

§. **35. Vork. im Thierkörper etc.** Von Jod kommen, wenn es überhaupt als *normaler Körperbestandtheil* aufgefasst werden darf, für gewöhnlich so geringe Mengen im Körper vor, dass diese vernachlässigt werden können [3]). Ueber den Nachweis längere Zeit nach dem Tode gilt das vom Brom Gesagte.

§. **36.** Zur **Untersuchung** auf Jod eignen sich Speisereste, Erbrochenes, Contenta, Secrete einzelner Drüsen (Speichel, Harn etc.). Man hat sich, wie beim Br, zunächst zu überzeugen, ob das Object für sich noch J abgebe (blau-violetter Dampf resp. blaue Färbung eines mit Stärkemehlkleister getränkten Papierstreifen). Eine Extraction der fraglichen Massen mit Schwefelkohlenstoff kann ich nur dann empfehlen, wenn dieselben trocken sind. Findet man kein freies J mehr, so ist weiter auf gebundenes J in ähnlicher Weise, wie beim Br, zu untersuchen. Ebenso, wenn man parenchymatöse Organe, Harn und dergl. zu prüfen hat. Es ist hier zu empfehlen, die zu untersuchenden Massen zunächst durch Glühen unter Zusatz von Natriumnitrat von organischen Stoffen zu befreien. Am besten wird man die bei der Untersuchungsmethode für Kali besprochenen Handgriffe benutzen, muss aber die Temperatur möglichst niedrig halten (§. 605).

Man kann den nach Zusatz von Natriumnitrat erhaltenen Verpuffungsrückstand mit überschüssiger Kohle mengen und glühen.

---

[1]) Vergl. Harnack, Ztschr. f. phys. Chem. B. 8. p. 158 (1884).
[2]) In Bezug auf die Lit. verweise ich auf Kobert „Intoxicat", p. 376.
[3]) Ueber den Gehalt der Luft, des Wassers, Brodes, der Milch, der Eier etc. an Jod vide Nadler im Journ. f. pract. Chem., B. 99, p. 183. Doux Ch. Ctrbl. Jg. 1890, 524.

Die erkaltete Salzmasse wird mit Alkohol ausgezogen, welcher Jodnatrium und — was hier schon zerstört sein müsste — jodsaures Natron löst. Der Alkoholauszug wird verdunstet, der Rückstand in wenig Wasser gelöst, dann vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt. Man kann die Oeffnung der Kochflasche mit einem mit Stärkekleister getränkten Filtrirpapier bedecken, da, wenn bei der Neutralisation mit Schwefelsäure zu hohe Temperatur eintritt, mit der sich entwickelnden Kohlensäure zugleich Joddämpfe frei werden, die das Papier blau färben. Will man einen vorläufigen Versuch auf Jod anstellen, so mische man einen Theil der mit Säure übersättigten Lösung mit Eisenchlorid oder wenig rauchender Salpetersäure oder Chlorwasser und schüttle mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform. Die beiden Flüssigkeiten lösen das freigemachte J beim Schütteln mit *violettrother* Farbe auf [1]). Wären einmal Br und J gemeinschaftlich vorhanden, so kann man zunächst das J sichtbar machen, wenn man mit möglichst wenig Chlorwasser, oder Eisenchlorid, besser mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure versetzt. Auf Zusatz von mehr Chlorwasser unter gleichzeitigem Umschütteln wird dann die Reaction des J schwinden und die des Br hervortreten.

§. **37. React.** Den grösseren Theil der mit Schwefelsäure versetzten Flüssigkeit unterwirft man unter Zusatz von etwas Kaliumbichromat oder von Mangansuperoxyd der Destillation. Die sich entwickelnden Dämpfe müssten, wenn viel J vorhanden war, die charakteristische *violette Färbung* zeigen, das wässrige Destillat muss braungelb gefärbt sein und event. auch noch einen Theil des Jods in graphitfarbigen Massen suspendirt enthalten. Beim Schütteln eines Theiles des Destillates mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform ist die schon oben beschriebene Erscheinung zu erwarten, Zusatz vorher abgekühlten Stärkekleisters giebt die *königsblaue* Färbung. Nur wenn soviel Chlor mit in das Destillat übergegangen wäre, dass Chlorjod entstehen konnte, würden diese Reactionen ausbleiben. In diesem Falle muss das Destillat wieder mit soviel Aetzkali versetzt werden, dass es farblos wird, darauf die Flüssigkeit verdunstet, der Rückstand derselben geglüht, wieder gelöst und nun die nicht zu verdünnte Lösung mit Chlorwasser etc. und Schwefelkohlenstoff in der oben beschriebenen Weise geprüft werden. Für diese Probe muss nur gerade soviel Chlor zugefügt werden, dass das J frei wird; ein Ueberschuss hebt die Färbungen auf. Der auf eben beschriebene Weise dargestellte Glührückstand, in Wasser gelöst und mit verdünnter Salpetersäure neutralisirt, muss mit salpetersaurem Silber einen gelblichen, mit essigsaurem Blei und salpetersaurem Thalliumoxydul einen citronengelben, mit Sublimatlösung einen rothen, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen gelbgrünen

---

[1]) Sie schwindet auf Zusatz von Natriumthiosulfat. Bleibt Blaufärbung so deutet das (Harn) auf Indican (vergl. Renault, Ch. Ctrbl. Jg. 1888, p. 500).

Niederschlag geben, doch ist Ueberschuss der Fällungsmittel zu vermeiden. Mit salpetersaurem Palladiumoxydul bildet er schwarzen Niederschlag. Kupferoxydulsalze geben einen weissen Niederschlag. Für die Untersuchung von Harn auf J gilt Aehnliches, wie für die Untersuchung dieser Flüssigkeit auf Br. Auch hier darf man nie im Harne selbst das J durch Chlorwasser frei machen und durch Chloroform etc. ausschütteln wollen.

§. 38. **Jod neben Chlor nachzuweisen.** Hätte man sehr wenig J neben viel Cl zu erwarten, so könnte man den Glührückstand, den man aus dem mit Kali versetzten Destillate erhalten hat, nachdem er in Wasser gelöst, mit Salpetersäure schwach angesäuert worden, mit wenig salpetersaurem Silber versetzen. J wird bei fractionirter Fällung früher als Cl und als Br gefällt. Das entstandene Jodsilber ist in Aetzammoniak sehr schwer löslich, wird aber beim Erhitzen mit mässig concentrirter Salpetersäure zersetzt und gelöst, indem die Flüssigkeit bräunlich gefärbt wird. Mit kohlensaurem Natron stark geglüht, muss das Jodsilber zu Silber und Jodnatrium zerlegt werden, welches letztere mit Wasser ausgezogen wird und aus dem man, nachdem man mit Schwefelsäure neutralisirt, das J durch die obengenannten Stoffe frei machen, dann constatiren kann. Endlich könnte man aus einem chlorreichen und jodarmen Glührückstande, nachdem man denselben in Wasser gelöst, mit Salzsäure schwach übersättigt hat, durch Palladiumchlorür das J aus sehr verdünnter Lösung fällen. Er giebt beim Glühen Palladiummetall und Joddämpfe. Auch durch Thallium- und Bleisalze muss J aus sehr verdünnter Lösung der Jodide niedergeschlagen werden. Vitali lässt bei Jodvergiftungen die Organe ähnlich wie auf Br untersuchen (§. 27).

Als **Corpus delicti** reiche man etwas von dem Jodsilberniederschlage ein, oder, wenn ein Destillat erhalten wurde, in welchem freies J anwesend ist, eine Probe desselben.

§. 39. **Quantit. Best.** Der Niederschlag von Jodpalladium, aus einer bekannten Menge des Objectes dargestellt, kann auch benutzt werden, um J *quantitativ* zu bestimmen. Man filtrirt nach 24stündigem Stehen durch ein tarirtes Filter ab, süsst anfangs mit Wasser, später mit Alkohol und Aether aus, trocknet bei höchstens 80° C. und wägt. 100 Theile Palladiumjodür entsprechen 68,67 Theilen J; 100 Theile durch Verbrennen des Filters etc. erhaltenen Palladium sind = 259 Theilen J. Zur quantitativen Bestimmung von Jodiden im Harn hat Hilger [1]) Titriren mit einer Lösung von Palladiumchlorür, von der 10 cc. = 0,0119 Grm. J, empfohlen. 10—20 cc. der-

[1]) N. Rep. f. Ph., Bd. 23, p. 298 (1874). Siehe übrigens Pecirka in der Ztschr. f. physiol. Chem. Bd. 7, p. 491 (1883), Harnack ib. Bd. 8, p. 164 (1884), Zeller ib. Bd. 8, p. 70 (1884), Jaworowski, Pharm. Ztschr. f. Russl. Jg. 1893, p. 819. Letzterer lässt den Harn mit HCl und $KClO^3$ 24 Stunden stehen, erhitzt dann 2 Stunden unter Rückflusskühlung, sättigt nach dem Erkalten mit H^2S, neutralisirt mit $CaCO^3$ und entfernt den H^2S durch Erwärmen. Nach dem Erwärmen wird durch HCl und Jodsäure J frei gemacht, das man durch Schwefelkohlenstoff ausschüttelt. In letzterer Lösung wird J durch $^1/_{10}$ Natriumthiosulfatlös. ausgeschüttelt und der Ueberschuss letzterer durch $^1/_{10}$ Jodlös. rücktitrirt.

selben werden in einem Glaskolben mit Glasstöpsel im Wasserbade erwärmt und nach und nach mit dem durch Salzsäure angesäuerten Harn versetzt, bis alles Palladium als Jodür ausgefällt worden. Um letzteren Punkt zu finden, wird von Zeit zu Zeit filtrirt und das Filtrat geprüft. Freies Jod wird mit Natriumthiosulfat titrirt (Indicator Kleister). 1 cc $^1/_{10}$ Normallös. ist gleich 0,0127 J.

Wäre Br vorhanden, so würde bei Einwirkung von Cl aus dem Silberniederschlage mit dem Br auch das J eliminirt werden; man müsste, damit die Brombestimmung (§. 30) richtig ausfällt, deshalb das Filtrat vom Jodpalladium anwenden, um den Silberniederschlag (fractionirte Fällung) herzustellen. Dies Filtrat muss zuvor durch Schwefelwasserstoff vom Palladium, und durch schwefelsaures Eisenoxyd von überschüssigem Schwefelwasserstoff befreit werden. Ist Cl, Br und J zusammen anwesend, so würde man natürlich aus einer anderen Menge der zu untersuchenden Substanz einen Silberniederschlag darstellen und wägen müssen, der das Gesammtquantum dieser drei Stoffe enthält und der nach Abzug der berechneten Menge von Brom- und Jodsilber als Rest die Menge des vorhandenen Chlorsilbers ergeben würde. 100 Theile Chlorsilber entsprechen 24,72 Theilen Cl, 100 Theile Jodsilber 54,04 Theilen J.

Als **dosis letalis** werden 3 Grm. Jod bezeichnet.

§. **40. Jodide.** Die in §. 36 angegebene Abscheidungsmethode (Glühen mit Alkali etc.) würde auch das in **Jodiden** vorhandene Jod zum Nachweis bringen. Die in §. 37 beschriebenen Reactionen des Glührückstandes gelten auch für die in Wasser löslichen Jodide, falls dieselben etwa dem Objecte durch Digestion mit Wasser entzogen sein sollten; Salze der Jodsäure und Ueberjodsäure werden beim Glühen zu Jodiden.

§. **41.** Für die Annahme, *dass ein auf der Haut oder auf Kleidungsstücken vorhandener* **Flecken** *durch Jod entstanden*, spricht dass ein solcher Flecken, der Luft ausgesetzt, bald freiwillig schwindet, dass man ihn aber schnell durch Befeuchten mit Aetzammoniakflüssigkeit, oder verdünnter Kalilauge, zum Verschwinden bringen kann. Bei letzterer Gelegenheit wird man meistens einen eigenthümlichen Geruch wahrnehmen. Die gewonnene Lösung in Kalilauge etc. wird häufig hinreichen, um mit Schwefelsäure, Chlorwasser und Chloroform die Jodreaction zu erhalten.

§. **42. Eigensch. des J und seiner Verb.** *Jod* bildet blättrig krystallinische Massen, dem Graphit ähnlich. Es verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam, schmilzt bei 170° C., siedet bei 180° C. Joddampf ist violett, irrespirabel. Reines Jod ist in Wasser sehr schwer löslich. Sehr leicht löst es sich aber, wenn lösliche Jodmetalle oder Jodwasserstoffsäure vorhanden. Alkohol löst J viel leichter als Wasser, ebenso Aether. Die alkoholische Tinctur ist braun. Beim Schütteln mit Quecksilber wird J entzogen, die Flüssigkeit entfärbt. Chloroform und Schwefelkohlenstoff lösen mit violettrother Farbe und entziehen das J einer wässrigen Solution. Wässrige Lösung des Jodes wird durch Stärkekleister gebläuet; in der Wärme schwindet die blaue Farbe. Die Grenze der Empfindlichkeit für die Amylumreaction dürfte bei 500,000facher Verdünnung erreicht sein. Die Reaction mit Schwefelkohlenstoff resp. Chloroform wird die erstgenannte noch übertreffen (Kösthöfer giebt 1:3000000 an).

Jodkalium krystallisirt in wasserfreien Würfeln. Reines Salz ist luftbeständig, in Wasser auch in Alkohol leicht löslich. Die wässrige Lösung zersetzt sich allmählig an Licht und Luft, indem Jod frei wird.

Jodnatrium ist zerfliesslich, *Jodammonium* bildet ein weises, dem Salmiak ähnliches Pulver; beim Aufbewahren zersetzen beide sich leicht.

Eisenjodür wird in verschiedenen Formen zu Heilzwecken benutzt (Syrupus ferri jodati, Ferrum jodatum saccharatum etc.). Es ist farblos, leicht löslich, leicht zersetzlich.

Jodblei ist in kaltem Wasser sehr schwer, in warmem leichter löslich.

Quecksilberjodür[1]) bildet ein gelbgrünes, in Wasser, auch in Alkohol schwer lösliches Pulver, welches schon beim Aufbewahren und Erwärmen zu Jodid und Quecksilber zerfällt.

Quecksilberjodid bildet ein scharlachrothes amorphes Pulver, kann aber auch als gelbe krystallinische Modification auftreten, z. B. wenn es sublimirt worden. Diese Modification verwandelt sich beim Ritzen oder Reiben in eine rothe krystallinische. Letzteres Verhalten ist äusserst charakteristisch, so dass man schon hieran das Salz erkennen kann. In Wasser ist Quecksilberjodid schwer löslich, leichter löslich in Alkohol (Lösung farblos), sehr leicht und farblos löst es sich in wässriger Lösung von Jodkalium oder Jodnatrium.

Ozon und Wasserstoffsuperoxyd.

§. 43. **Eigenschaften etc.** Anhangsweise mag hier noch Einiges über diese Substanzen, welche bisher keine besondere Rolle in der Praxis des Gerichtschemikers gespielt haben, gesagt sein. Sie dürften allmählig eine grössere Bedeutung erlangen, nachdem das Wasserstoffsuperoxyd in Technik und Medicin häufiger verwendet und nachdem — dank der Veränderungen der chem. Technik namentlich durch vermehrte Anwendung der Electricität — die Möglichkeit einer reichlicheren Beimengung von Ozon zu der Luft einzelner Fabriken gegeben ist. Dass ein geringer Ozongehalt der Luft vermuthet wird, aber noch nicht strict bewiesen wurde, ist bekannt. Auch Wasserstoffsuperoxyd wird als Bestandtheil der Atmosphäre von Schöne u. A. bezeichnet.

In Betreff der bisher beobachteten *Symptome*, welche beim *Ozon* an die des Chlors und der salpetrigen Säure erinnern, verweise ich auf die Arbeiten von Schönbein, Binz, Schulz, Sonntag, Pallop u. A.[2]).

Ozon ist durch seinen Geruch characterisirt, es wirkt auf Jodkaliumstärkepapier ähnlich bläuend wie Cl, Br etc., aber es unterscheidet sich von diesen dadurch, dass es anfangs Kali frei macht und dementsprechend eine *alkalische* Reaction, die man mit Lackmuspapier constatirt, erzeugt. Mit der unterchlorigen Säure (nicht Chlor) theilt es auch die Eigenschaft aus Blei-, Mangan-, Thalliumsalzen braunes Superoxyd abzuscheiden, mit anderen oxyd. Subst. diejenige Guajactinctur zu bläuen und Tetramethylparaphenylendiamin zu bläuen, später aber roth und farblos werden zu lassen. Von fast allen diesen und ähnlich reagirenden Körpern z. B. H^2O^2, unterscheidet es sich durch sein Verhalten gegen metallisches Silber, dessen Oberfläche es mit braunem Silbersuperoxyd überkleidet. Diese Reaction ist nicht empfindlich genug um in gewöhnlicher atm. Luft Ozon nachzuweisen, aber, wo Ozon in grösserer Menge der Luft beigemengt wäre, da würde sie den Dienst nicht versagen und so gerade anzeigen, dass der Ozongehalt das Normale überschritten habe.

Wasserstoffsuperoxyd, welches aus Wasserlösung leicht durch Aether ausgeschüttelt wird[3]), theilt manche der für Ozon angegebenen Reactionen, so die für KJ, die nur etwas langsamer beginnt (Spuren von Fe u. Pb-Salzen beschleunigen), und die mit Thalliumsalzen. Auch in der Lösung *basischer*

---

[1]) Vergl. Porter „Ueber d. phys. Wirk. der Hg- und J-Präparate", New-York 1892.

[2]) Vergl. namentlich Pallop „Ueber d. Wirk. d. ozonisirten Terpentinöles". Diss. Dorpat 1889, wo die ältere Lit. zusammengestellt ist, ferner Schulz im Arch. f. exp. Path. Jg. 1892, p. 364 und Sonntag, Arch. f. Hyg. Jg. 1890, p. 95, desgl. Kobert „Intoxic.".

[3]) Ueber die Wirkungen vergl. Assmuth „Einw. des H^2O^2 auf phys. Verbrennung". Diss Dorpat 1884, Bergengrün „Wechselwirkung zwischen H^2O^2 und Protoplasma". Diss. Dorpat 1888, Gutmann und Schwerin, Arch. f. path. Anat. B. 73, p. 23 u. p. 37 (1878) und B. 75, p. 255 (1879), Koppel a. a. O.

Blei- oder Kupfersalze bewirkt es Abscheidung von Superoxyd, so aber, dass diese bei längerem Verweilen in der Lösung des H^2O^2 wieder reducirt werden. Braunes PbO^2 wird dann gelb und endlich farblos, braunes CuO^2 allmählig zu grünem Oxydhydrat (Gawalowski). Solche reducirende Wirkung zeigt H^2O^2 auch den Silber-, Gold-, Quecksilberoxyden gegenüber, die es zu Metall reducirt, gegen Ferridcyankalium, aus dessen Mischung mit Fe^2Cl^6 es Berlinerblau abscheidet und der Uebermangansäure gegenüber, in deren SO^4H^2 haltiger Lösung Manganoxydulsalz entsteht. Selbst verliert H^2O^2 Sauerstoff in Berührung mit MnO^2, feinvertheiltem Gold, Platin, mit Blut etc. Reactionen des H^2O^2, welche auf Oxydation des zugesetzten Reagens beruhen, liefern Chromsäure, die — in Aether lösliche — blau gefärbte Ueberchromsäure giebt und Molybdänsäure (Ammonmolybdat in 10 % Lös. mit gl. Vol. conc. SO^4H^2), welche gelb gefärbt wird (Deniges) und Tetramethylparaphenylendiamin (Blaufärbung).

Schwefelsäure, Salpetersäure, Chlor- und Fluorwasserstoffsäure.

§. **44. Wirkung.** Fassen wir die Wirkung der genannten Säuren ins Auge, so müssen wir zugeben, dass, falls der Verlauf einer Vergiftung mit ihnen überhaupt zur Beobachtung kommt, es in den wenigsten Fällen Schwierigkeit haben wird, die richtige Diagnose zu stellen. Schon die Symptome, welche der Einführung des Giftes in den Körper folgen, die heftig ätzende Wirkung auf die getroffenen Schleimhäute, die Entzündungserscheinungen, die dieselbe zur Folge hat, sind so charakteristisch, dass sie wohl kaum missdeutet werden können [1]). Bei Leichen solcher Personen werden ebenfalls die Veränderungen in den Schleimhäuten des Mundes (auch schwärzliche Flecken an den Lippen und im Gesicht sind zu beachten), Oesophagus, Magens, (mitunter der Luftwege), Pylorusgeschwüre und -Stenosen, kaum einen Zweifel übrig lassen, falls nur überhaupt diese Organe noch nicht zu weit in Fäulniss übergegangen sind. Im Allgemeinen wird man bei Vergiftung mit ätzender Mineralsäure die Schleimhäute blass, mit geronnenen, mitunter chocoladefarbenen Schleimmassen bedeckt, die darunter gelegenen Stellen mit dunklem geronnenem Blute überfüllt, stellenweise mit Ecchymosen versehen, hie und da selbst wohl brandig oder perforirt finden [2]). Bei Vergiftungen mit Schwefelsäure gesellen sich dann auch noch schwärzliche Flecken an den betroffenen Stellen hinzu, während die Salpetersäure wiederum, wenigstens mitunter, die gelben Färbungen hervorbringt, die wir auch bei Einwirkung dieser Säure auf die Haut etc. entstehen sehen. Als **dos. let.** wird (bei leerem Magen) 4—5 Grm. conc. SO^4H^2, 8 Grm. NO^3H und cc. 10 Grm. Salzsäure bezeichnet. FlH wirkt schon — namentlich als Gas — in viel kleineren Dosen tödlich. Auch nach Einführung verdünnter Schwefelsäure (1 : 5—8), wie sie zum Poliren von Metallen gebraucht wird, sind die durch Erbrechen oder durch die Magenpumpe entleerten stark sauren Massen häufig schleimig und chocoladenbraun gefärbt.

---

[1]) Vergl. Gruber „Ueber die Mineralsäurevergiftung", Berlin 1870 und Nager im Arch. f. Heilkunde, Jahrg. 1872, p. 231; Lesser im Arch. f. path. Anat. B. 83, p. 198 (1881) und dessen „Atlas d. ger. Medic.".

[2]) Stevenson in Guy's Hosp. Rep. T. 17, p. 233 (1872).

Uebrigens liegen einige Fälle von Schwefelsäurevergiftung vor, wo nur geringe Aetzung im Magen und Schlund erkennbar und wo der schnell eintretende Tod (Herzlähmung) auf eine sehr schnelle Resorption hinwies (Falk). Bei der Obduction bemerkt man mitunter, dass durch die Wandungen des Magens Säure in die zunächst gelegenen Organe (Leber, Pankreas etc.) diffundirte. Wird SO^4H^2 auf die *Körperoberfläche* gebracht, so zeigen sich die Stellen anfangs weiss, dann braun gefärbt und bald lösen sich Theile der Epidermis ab.

§. 45. **Resorption.** Alle diese Säuren werden leicht resorbirt und da bei einer Vergiftung mit ihnen der Tod meist erst nach Verlauf eines oder selbst mehrerer Tage erfolgt, so ist es nicht immer vorauszusagen, ob man im Tractus intestinalis noch so viel der freien Säure chemisch nachweisen kann [1]), dass darauf hin die Vergiftung als constatirt angesehen werden könnte. Die Säuren diffundiren schnell und werden auch im thierischen Körper durch basische Stoffe möglichst schnell und vollständig neutralisirt oder (Schwefelsäure) in gepaarte Säuren umgewandelt. Dagegen wird man, falls Harn abgesondert worden, in diesem eine beträchtliche Häufung der betr. Säure und ihrer Salze (Sulfosäuren) nicht vermissen [2]). Es ist hiebei nur zu beachten, dass sowohl Sulfate als Chloride zu den normalen Harnbestandtheilen gehören und mitunter auch Nitrate sich im Harne, ohne dass an eine Vergiftung gedacht werden kann, finden. Auch durch reichlichere Zufuhr ihrer Salze (Glaubersalz, Bittersalz, salpetersaures Kali und Natron als Arzneimittel) kann die vermehrte Absonderung der betreffenden Säure als Salz bedingt sein. Dass diejenigen Massen, die der Patient unmittelbar nach der Vergiftung entleert, die Massen, die derselbe erbrochen hat, oder die mit der Magenpumpe entfernt sind, besondere Beachtung verdienen, liegt auf der Hand. Man beachte auch, dass bei Vergiftungen mit Mineralsäuren der Harn oft Eiweiss oder Haematin und Methaemoglobin (v. Taf. sub VII u. IV) enthält, dass man in ihm oft reichlich Harncylinder nachweisen kann, dass auch die sehr schleimigen Faeces mitunter reichlich Haematin erkennen lassen. Auch im Blut nimmt man mitunter bei Säurevergiftungen saure Reaction wahr. Aber nicht immer beweist diese die Vergiftung mit Mineralsäuren; sie kann auch im Gefolge anderer Intoxicationen (Arsen, Cyan etc.), gewisser Krank-

---

[1]) Vergl. z. B. Otto in Caspar's Viertjschr. II. 2, p. 361; ferner Buchner in Rep. f. Pharm. Bd. 15, p. 241 und Maschka Viertjschr. f. ger. Med. Bd. 36, p. 193.

[2]) Ueber den Uebergang der Schwefelsäure in den Harn siehe die gleichlautende Dissertation von Sick, Tübingen 1859. Ueber die Abscheidung der Salpetersäure durch den Harn vergl. u. A. Schulze „Die gasvolumetrische Analyse", Rostock 1864, Stiller, p. 33. — Vergl. ferner van der Velden im Arch. f. path. Anat. Bd. 70, p. 343 und Jahresb. f. Pharm. Jg. 1876, p. 586. Ueber Wirkungen von Säuren auf's Blut vergl. Walter „Unters. über d. Wirkung der Säuren". Diss. Dorpat 1877 und Arch. f. exper. Pathol. und Pharm. Bd. 7, p. 148. Salkowski ib. p. 421. Schmiedeberg ib. p. 424. Guttmann Arch. f. path. Anat. Bd. 69, p. 534.

heiten (Diabetes) etc. auftreten. Choostek macht darauf aufmerksam, dass bei Abnahme der Alkalescenz des Blutes die Sauerstoffaufnahme verringert wird, also der oxydative Stoffwechsel eine Aenderung erfährt. Mitunter hat man bei Verg. mit SO^4H^2 und HCl auch fettige Degeneration der Leber beobachtet.

§. **46. Erkennung.** Es wird bei der Untersuchung des Magen- und Darminhaltes zunächst schon die *stark saure Reaction* auf den rechten Weg leiten. Fehlt sie, und weisen nicht andere Umstände deutlich auf Vergiftung mit Säuren hin, so braucht man die hier zusammengestellten Mineralsäuren nicht weiter zu berücksichtigen. Man wird bei der Untersuchung auf die Säuren meist auch nur direkte Prüfungen zu unternehmen brauchen, die man mit dem Wasserextracte oder mit dem abfiltrirten wässrigen Theile des Objectes anstellt, um zu einer vorläufigen Entscheidung zu gelangen. Allerdings muss auch hier zugestanden werden, dass der Körper in normalem Zustande Salze aller dieser Säuren, und dass er Salzsäure im Magensafte als *freie* Säure, enthalten kann, aber die Menge derselben, die man bei Vergiftungen findet, wird kaum einen Zweifel darüber aufkommen lassen, ob das Normale überschritten sei. Jedenfalls bleibt bei solcher Frage immer noch der Recurs auf quantitative Bestimmungen.

§. **47. Nachweisung.** Soll von Anfang an wenigstens der grössere Theil der in Form von Salzen vorhandenen Säure ausgeschlossen werden, so digerirt man die zerkleinerten Massen bei etwa 50—60° C. unter Zusatz von so viel absolutem Alkohol, dass die Flüssigkeit mindestens die Stärke eines 75 % Weingeistes hat. Man filtrirt nach einiger Zeit, neutralisirt das Filtrat genau mit reinem Kali und verdunstet zur Trockne. Der Rückstand könnte dann auf die erwartete Säure geprüft werden. Dieser Weg würde ausser für die Ermittelung der Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, auch für die der Phosphorsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure sich eignen. Nur in Betreff der Salpetersäure ist nicht zu vergessen, dass dieselbe schon in ziemlich verdünntem Zustande auf Alkohol oxydirend einwirkt. Es dürfte jedenfalls die Extraction nicht zu lange andauern und, wo Salpetersäure zu erwarten ist, bei gewöhnlicher Temperatur auszuführen sein.

Roussin meint, dass es unstatthaft sei, zur Aufsuchung freier *Schwefelsäure* im Mageninhalte etc. eine Extraction derselben mit Weingeist vorzunehmen, weil dabei Aetherschwefelsäure entstehen könne, die einen Theil der SO^4H^2 der Beobachtung entziehe. Ich kann dem kein grosses Gewicht beilegen. Aetherschwefelsäure bildet sich nur, wo *concentrirte* SO^4H^2 mit starkem Weingeist in den zur Entstehung nöthigen Proportionen zusammen kommt. Wo haben wir aber zunächst in einem uns zur Untersuchung anvertrauten Mageninhalte oder Erbrochenen noch das concentrirte Hydrat und wo werden wir bei der Extraction nur so wenig Alkohol (auf 3 Theile Säure etwa 2 Theile absoluten Weingeist) benutzen, dass die für das Entstehen der Aetherschwefelsäure richtigen Verhältnisse herrschen? — Um dem von ihm angenommenen Uebelstande vorzubeugen, hat Roussin folgendes Verfahren erdacht: Er digerirt mit Wasser, filtrirt und versetzt den Auszug mit Chininhydrat, bis die freie Säure vollkommen gesättigt worden,

dampft im Wasserbade zu halbflüssigem Extract ein. Letzteres wird mehrmals hintereinander mit absolutem Alkohol ausgezogen, die vereinigten Auszüge werden filtrirt und wieder verdunstet, der Verdunstungsrückstand in siedendem Wasser aufgenommen und aus dieser Lösung die Schwefelsäure durch Chlorbaryum präcipitirt.

Auch für die *Salpetersäure* hat Roussin [1]) ein ähnliches Verfahren empfohlen. Das salpetersaure Chinin soll daran erkennbar sein, dass es beim Eindampfen seiner Lösung bis auf einen gewissen Punkt (welchen?) in Form öliger Tropfen hinterbleibt, die unter Wasser innerhalb einiger Tage krystallinisch werden. Durch Kalihydrat fällt er aus der Lösung des Salzes Chininhydrat und erhält salpetersaures Kali. Hier sind übrigens die Chancen dafür, dass wirklich nur *die* Salpetersäure gefunden wird, welche das Object unverbunden enthielt, minder gut. Auch das Nitrat des NH^4, Ca, Mg werden von Alkohol aufgenommen und selbst das Natriumnitrat ist in ihm nicht ganz unlöslich.

Um zu untersuchen, ob eine Flüssigkeit *freie Salzsäure* enthält, theilt Roussin [2]) sein Object in zwei gleiche Theile; neutralisirt den einen mit reiner Soda und lässt den andern ungesättigt. Er trocknet dann jede Portion gesondert aus und verbrennt sie. In den Wasserauszügen beider Glührückstände wird dann, nachdem man sie mit Salpetersäure sauer gemacht hat, die Chlorbestimmung durch Silbersalpeter vorgenommen. Hat die mit Soda gesättigt gewesene Probe ein Plus an Chlor ergeben, so ist nach Roussin dieses auf freie Salzsäure überzurechnen. Wenn aber ein Untersuchungsobject Chlorammonium oder Verbindungen der Salzsäure mit flüchtigen organischen Basen enthält, müssten auch diese Chlornatrium liefern und in der mit Soda behandelten Probe ein Plus von Chlor hervorbringen.

Rabuteau hat das Verfahren Roussin's insofern modificirt, als er statt des Weingeistes zur Extraction der Chininsalze Amylalkohol anwendet.

Vitali [3]) meint, dass bei Vergiftung mit Schwefel- oder Salzsäure die Säure mitunter Verbindungen mit Albuminsubstanzen eingehe, welche nicht mehr wie die freie Säure nachweisbar wären. Er empfiehlt speciell für Salzsäure die zerschnittenen Eingeweide mit 8 Vol. Alkohol 24 Stunden zu digeriren, zu filtriren, mit Alkohol nachzuwaschen, vom Filtrat genau soviel abzudestilliren, wie Alkohol zugesetzt war, das Destillat nochmals fractionirt zu destilliren und im ersten Antheile auf Aethylchlorid, im sauren Antheile des Destillates auf Salzsäure zu untersuchen. Den Rückstand der ersten Destillation bringt er zur Trockne, zerstört durch Erhitzen, wobei Chlorammonium sublimirt. Letzteres wäscht er mit Alkohol, löst dann in Wasser und bringt zur Krystallisation. Auf den in Alkohol unlöslichen Theil der Eingeweide lässt er Wasser wirken, verdunstet den Auszug zur Syrupconsistenz, versetzt den Rückstand mit 8 Vol. Alkohol, filtrirt, glüht den Niederschlag, wie auch den Verdunstungsrückstand der alkoholischen Flüssigkeit mit Soda und sucht im Rückstande Chlornatrium auf.

Vor allem kommt es darauf an zu erfahren, ob in den mit Wasser oder Alkohol besorgten Auszügen die vorhandene saure Reaction in der That durch *freie* Mineralsäuren oder durch organische Säuren resp. saure Salze bedingt sei.

Man kann zum **Nachweis freier Mineralsäuren** Methylviolett in Alkohollösung als Reag. benutzen. Reines Wasser mischt sich mit diesem violett, freie Mineralsäure blau bis graublau (0,0025 Grm. Schwefelsäurehydrat in 10 cc. Flüssigkeit). Saure Salze, Essigsäure und andere organische Säuren reagiren nicht auf Methylviolett, so

---

[1]) A. a. O., p. 121. [2]) A. a. O., p. 127.
[3]) L'Orosi Jg. 1886, p. 361.

dass man dasselbe z. B. benutzen kann, um in Essigsorten freie Mineralsäuren nachzuweisen.

Mitunter gelingt nach Penzoldt und Kost die Reaction erst nach Ausfällung des Magensaftes mit Tanninlösung (1 : 10).

Auch Congoroth, welches mit Mineralsäuren, nicht aber mit organischen Säuren und sauer reagirenden Salzen blau gefärbt wird, ist zu diesem Zwecke empfohlen worden, desgl. Brillantgrün, welches gelbgrün wird. Boas benutzt alkoholische Lösung von Tropaeolin 00 (1 : 1000) in der Weise, dass er 3—4 Tropfen desselben über die Wandungen einer Porzellanschale ausbreitet, 3—4 Tropfen der filtrirten Flüssigkeit (z. B. Magensaft) hinzubringt und unter Umschwenken erwärmt. Freie Salzsäure bewirkt violette Spiegel (Tropäolinpapier ist weniger empfindlich) [1]. Günzburg räth 3 Tropfen einer Lösung von Phloroglucin (2 Thl.), Vanillin (1 Thl.) und abs. Alkohol (30 Thl.) mit ebensoviel Magenflüssigkeit etc. zu erwärmen, wobei freie Säure rothe Krystalle entstehen lässt (bis $^1/_{20}$ pro mille).

Es lässt sich zum bezeichneten Zweck nach Mohr auch der Umstand verwerthen, dass Mischungen von reinem essigsauren Eisenoxyd und Rhodankalium mit viel Wasser erst bei Gegenwart einer Spur freier Mineralsäure die blutrothe Färbung annehmen, dass ferner eine Mischung von reinem essigsauren Eisenoxyd, Jodkalium, Kleister und viel Wasser nur bei Gegenwart freier Mineralsäure gebläuet wird. Mischt man nach de Jager 0,5 Grm. Natriumsalicylat mit 100 cc. Wasser und 2 Tropfen off. Eisenchloridlösung (frei von Säure), so wird diese braunrothe, verdünnt gelbbraune, Mischung durch freie Mineral- und Essigsäure blauviolett, durch Milchsäure roth.

Um freie Schwefelsäure und Salzsäure wahrscheinlich zu machen, könnte man auch etwas des fraglichen Auszuges in Filtrirpapier aufsaugen und letzteres im Trockenapparate trocknen. Es muss schwarz und brüchig werden. Ebenso wird Zucker schwarz gefärbt, wenn man ihn in den auf freie SO^4H^2 zu prüfenden Auszug bringt und dann im Wasserbade verdunstet [2].

§. 48. **Eigenschaften der SO^4H^2 und ihrer Salze.** Die **Schwefelsäure** ist dem Publikum besonders als Englisches und als Nordhäuser oder rauchendes Vitriolöl zugänglich. Die Englische Schwefelsäure destillirt bei 326°. Spec. Gew. 1,8426. Schwefelsäure mischt sich mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen unter starker Wärmeentwickelung. Aus feuchter Luft zieht sie Wasser an.

Mit den Alkalien und dem Ammoniak liefert Schwefelsäure neutrale und saure Salze, die in Wasser löslich sind. Mit dem Kalk, Baryt, Strontian sind vorzugsweise neutrale Salze dargestellt, die in Wasser schwer löslich sind; auch das Bleisalz, das Silber- und die Quecksilbersalze sind schwer löslich. Das Quecksilberoxydsalz zersetzt sich mit Wasser leicht zu gelb gefärbtem basischem Sulfate. (Gehalt der käuflichen Schwefelsäure an Arsen, Blei.)

Mit einer Flüssigkeit, in welcher man Schwefelsäure vermuthet, sind folgende *Identitätsreactionen* anzustellen, die auch für den Fall zu nennen sind, dass man die in Wasser löslichen schwefelsauren Salze einer der früher genannten Basen constatiren will.

1) Chlorbaryum und salpetersaurer Baryt geben in der wässrigen

---

[1]) Deutsche med. Wochenschr. Jahrg. 1887, No. 39 und Med. Centralbl. Jahrg. 1887, No. 40.

[2]) Vergl. auch Ztschr. f. anal. Ch. B. 29, p. 110 (1890).

Lösung der Säure und ihrer Salze Niederschläge, die in verdünnter Salz- oder Salpetersäure unlöslich sind.

2) Essigsaures Blei giebt einen in Wasser schwer löslichen Niederschlag, der in kochender Salz- und Salpetersäure löslich ist.

3) Schwefelsaure Salze (man kann dazu den Barytniederschlag verwenden) mit etwas Soda und Kohle gemengt, geben nach dem Glühen des Gemenges bei Luftabschluss einen Rückstand, der, auf einer blanken Silbermünze mit Wasser zusammengebracht, einen schwarzen Flecken hervorbringt. Der wässrige Auszug dieses Glührückstandes wird von Bleizuckerlösung schwarz präcipitirt, von einer Lösung des Nitroprussidnatriums violettblau gefärbt.

4) Wird die Flüssigkeit, welche auf freie SO^4H^2 untersucht werden soll, über Kupferspäne und etwas Wasser destillirt, so enthält das Destillat SO^2 (nach §. 108 nachzuweisen).

§. **49.** Einige Male sind Vergiftungen mit **Indigschwefelsäure** vorgekommen [1]) (Lösung von Indigo in concentrirter Schwefelsäure). Sie wirkt, da sie meistens freie SO^4H^2 enthält, oft wie diese, rein unterscheidet sie sich von ihr durch blaue Farbe und Monovalenz. Im Körper ist sie ziemlich weit zu verfolgen, ein Theil geht sogar, nur neutralisirt, durch den Darm. Von einem anderen Theile wird Indigblau reducirt und gelangt (als Indoxylschwefelsäure) in den Harn [2]). Sollte es gelingen, einen Theil der Indigschwefelsäure oder ihrer Salze durch Extraction der Organe wieder zu gewinnen, so kann sie als solche durch das Verhalten gegen Salpetersäure, welche gelbrothes Isatin liefert und durch ihr Verhalten gegen Reductionsmittel (Traubenzucker und Kali), welche entfärben, dargethan werden. Will man die Schwefelsäure in der Verbindung durch Chlorbaryum constatiren, so muss das Indigblau durch Oxydation zerstört werden.

Die Eigenschaft zunächst *nicht* durch $BaCl^2$ gefällt zu werden theilt die Indigschwefelsäure mit den meisten anderen *Sulfosäuren*. Soll der Complex der SO^4H^2 in diesen nachgewiesen werden, so muss zunächst durch Kochen mit Salzsäure oder Verpuffen mit Salpeter etc. die Verbindung zersetzt werden.

§. **50. Quantitat. Best.** Soll man den Schwefelsäuregehalt des Objectes *quantitativ* ermitteln, so empfiehlt es sich, eine gewogene Menge desselben mit Soda zu sättigen, unter Zusatz von so viel reinem Salpeter, als zur Zerstörung der organischen Substanzen voraussichtlich erforderlich sein wird, auszutrocknen, die trockene Masse zu verpuffen. Den Rückstand kocht man mit verdünnter Salzsäure aus und fällt aus der warmen filtrirten Lösung die Schwefelsäure durch Chlorbaryum. Der schwefelsaure Baryt wird nach einigen Stunden abfiltrirt, das Filter für sich eingeäschert, endlich der Niederschlag der Asche zugemischt, mit ihr unter Zusatz von einigen Tropfen starker Salpetersäure (1,5 spec. Gew.) geglüht und nach dem Erkalten gewogen. Das Gewicht des Niederschlages, mit 0,34307 multiplicirt, giebt die Menge der vorhandenen Schwefelsäure. Diese Be-

---

[1]) Vergl. Diakonow in d. Med. chem. Unters. H. 2, p. 245.

[2]) Dass Indoxyl (-Schwefelsäure) auch im normalen Harn vorkommt und dass Indigo durch wenig Chlorkalk und Salzsäure aus diesem abgeschieden werden kann, mag hier noch besonders angemerkt werden (vergl. auch §. 36 Anm.).

stimmung liefert die Summe der freien und neutralisirten und derjenigen Schwefelsäure, die das Object in Form von Sulfosäuren, sowie die, welche es im normalen Zustand besitzt resp. die durch Oxydat. anderer Schwefelverbindungen entstanden. Es muss davon die Menge der beiden letzten annähernd in Abrechnung gebracht werden.

Will man im Harn etc. die nicht als Sulfosäure vorhandene SO^4H^2 bestimmen, so kann man aus einem Theil desselben direct mit $BaCl^2$ ausfällen. Die Differenz entspricht der SO^4H^2 der Sulfosäuren u. and. Verb.

§. **51.** Soll ermittelt werden, wie viel *freie Säure* noch in einem solchen Objecte ist, so macerirt man einen gewogenen Theil desselben mit destillirtem Wasser oder mit Alkohol, colirt nach einiger Zeit und bestimmt die Acidität mit einer titrirten Natronlauge. Jeder Cubikcentimeter Normalnatronlauge (mit 40 Grm. Natronhydrat in 1000 cc.), entspricht 0,049 Grm. Schwefelsäurehydrat. Ist der Wasserauszug hell, so kann man als Indicator Lackmustinctur, besser Methylorange, verwenden. Bei gefärbten Flüssigkeiten muss man mittelst Lackmus- oder Methylorangepapier die geschehene Sättigung ermitteln. — Jedenfalls ist übrigens hierbei nicht zu vergessen, dass so die Summe aller freien Säuren ermittelt wird, und dass diejenigen freien Säuren, die ein solches Object im normalen Zustande besitzen kann, ebenfalls annäherungsweise in Abzug zu bringen sind.

§. 52. Eine Probe des schwefelsauren Baryts kann als **Corpus delicti** vorgelegt werden.

§. **53.** Vergiftung mit **Salpetersäure** ist meistens mit grösserer Sicherheit als die mittelst Schwefelsäure ausgeführte nachzuweisen. Die gelbe Färbung, die Salpetersäure den Albuminaten ertheilt, wird sich namentlich an den Lippen, an den Stellen des Gesichtes, an die ein Tropfen der Säure gekommen ist, erkennen lassen. An den inneren Körpertheilen, die von dieser Säure betroffen sind, hat man bei der Section mitunter die Färbung nur undeutlich gesehen [1]). Da Salpeter- und auch salpetrige Säure flüchtig, kommen auch Vergiftungen durch Einathmen ihrer Dämpfe vor [2]), Salpetersäure ist in vielen Gegenständen, die als Objecte forensisch chemischer Untersuchungen vorkommen (Erbrochenes, Mageninhalt, Wandungen des Oesophagus, Magens und Darmes, Blut, Harn) für gewöhnlich in so geringen Mengen vorhanden, dass diese vernachlässigt worden können.

§. **54. Nachweisung.** Auch um diese Säure weiter zu constatiren, bedient man sich eines wässrigen oder, falls dieser gefärbt ist, alkoholischen Auszuges aus dem Objecte, den man unter Zusatz von Alkali eindampft (§. 47).

§. **55. Eigensch. und Reactionen.** Die concentrirte Salpetersäure ist farblos, ätzend sauer, spec. Gew. = 1,54. Die officinelle Säure und das Scheidewasser des Handels entsprechen nicht der concentrirten Säure. Erstere hat 25—30 %, letztere 40—50 % NO^3H.

Die meisten Basen verbinden sich mit der Salpetersäure zu neutralen oder basischen Salzen, die Mehrzahl der ersteren ist in Wasser leicht löslich.

Die *Reactionen* können direct mit dem nach §. 54 (§. 47) dargestellten Rückstande vorgenommen werden.

---

[1]) Vergl. Pharmaceutic. Journ. and Trans. Jg. 1870, Decemb., p. 456, Journ. de Chim. méd. Jg. 1868, p. 427. Ausser den schon bei der SO^4H^2 citirt. Arb. vergl. Tatra „Traité de l'empois. par l'acide nitrique", Paris 1802. Lesser a. a. O. (auch den Atlas).

[2]) Vergl. Lassar. Ztschr. f. phys. Chem. B. 1, p. 165 (1877).

1) Eine Probe dieses Rückstandes wird in möglichst wenig Wasser gelöst, mit metallischem Kupfer und concentrirter reiner Schwefelsäure (gl. Volum) versetzt. Salpetersäure muss sich durch die sich entwickelnden, an der Luft roth werdenden Dämpfe verrathen.

2) Ein anderer Theil des Rückstandes wird in eine geringe Menge reiner Eisenvitriollösung gebracht und diese über concentrirte Schwefelsäure geschichtet. An der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten muss tiefbraune Färbung eintreten. Doch muss man einen Gegenversuch mit einer Lösung des Rückstandes in reinem Wasser anstellen, ob nicht durch Schwefelsäure allein im Rückstande vorhandene organische Stoffe braun gefärbt werden. Grössere Mengen von Salpetersäure verrathen sich auch hier durch die rothen Dämpfe.

3) Ein anderer Theil wird mit viel Wasser aufgenommen, mit einer wässrigen Lösung von Diphenylamin [1]) versetzt und mit conc. reiner Schwefelsäure unterschichtet (blaue Zonenreaction).

4) Eine Probe (2—5 Tropfen) wird in eine wässrige Brucinlösung (1 : 1000) gebracht, unter die man Schwefelsäure schichtet (rothe Zonenreaction). Sollte die Lösung zu diesem und dem Versuche mit Eisenvitriol zu dunkel gefärbt sein, so kann man sich mitunter dadurch helfen, dass man die mit Kali gesättigte Flüssigkeit nicht zur Trockne, sondern auf ein kleines Volum verdunstet, mit absolutem Alkohol den Salpeter präcipitirt und mit diesem, nachdem er getrocknet worden, den Versuch wiederholt. Empfindlichkeitsgrenze nach Nickolson bei 0,00001 Grm. im Liter Flüssigkeit.

5) Dem Brucin ähnlich wirkt eine Lösung von schwefelsaurem Anilin (10 Tropfen *käuflichen* Anilins und 50 cc. verd. SO^4H^2). Chlorsäure wirkt wie NO^3H.

6) Von der fraglichen Substanz kann man einen Theil mit concentrirter Schwefelsäure mengen und mit etwas Indigosolution zum Kochen erhitzen. (Gelbfärbung — Isatin).

7) Ein Theil des Auszuges wird mit reinem Aetznatron im bedeutenden Ueberschusse versetzt und zur Trockne gebracht, der Rückstand wird in 3—4 Theilen Wasser gelöst, mit Aluminium- oder Magnesiumpulver erwärmt. Salpetersäure muss unter diesen Bedingungen zu Ammoniak umgewandelt werden, das schon durch seinen Geruch, feuchtes rothes Lackmuspapier, Phenolphtaleïn- oder Hämatoxylinpapier (vergl. §. 128) constatirt wird.

8) Salzsaures Cinchonamin fällt aus der Lösung der Nitrate (auch nitrathaltigem Harn) kryst. Niederschlag.

Salpetrige Säure und Nitrite. Fast alle diese Reactionen würden auch eintreten, falls statt der Salpetersäure **salpetrige Säure** vorhanden wäre. Diese aber bläuet auch den Jodkaliumkleister, was reine Salpetersäure oder ihre Salze nicht vermögen. (Vergl. auch §. 23). Sie färbt bei Gegew. von SO^4H^2 Metaphenylendiamin gelb. Salpetrigsaure Salze geben mit löslichen Silbersalzen salpetrigsaures Silber, welches in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich ist, beim Erkalten aber grösstentheils in weissen Krystallen sich ausscheidet. Vom *Natriumnitrit* hat Barth nachgewiesen, dass

[1]) Das aber auch mit $KClO^3$, Eisenoxydsulfat, MoO^3, Permanganat sich blau färbt, ebenso wie diese die Brucinreact. theilen.

es stark giftig wirkt und in seiner Wirkungsweise an Chlor, Brom etc. erinnert[1]). Dass unter dem Einfluss von Mikroorganismen auch im Körper (Cholera) Nitrite entstehen, mag hier noch besonders gesagt sein. Im frischen normalen Harn findet sich salpetrige Säure selten (Karplus), häufiger in dem mehrere Stunden aufbewahrten. Nachweis mit Ferrocyankalium und Essigsäure — Gelbfärbung durch Bildung von Ferridcyankalium, mit Jodstärke und Säure (s. ob.) und auch die Griess'sche Azoreaction (auf 50—100 cc. Flüssigkeit 1 cc. Sulfanilsäure 1 : 1000, 1 cc. SO^4H^2 1 : 3, nach 10 Minuten 1 cc. α Naphtylaminlösung 1 : 1000, dann Erwärmen auf 40—50° — rothe Färb.).

§. 56. Die **quantitative Bestimmung** der Salpetersäure kann nach dem im §. 55 sub 7 benutzten Princip ausgeführt werden. Man lässt die durch Eindampfen mit überschüssigem Natron von Ammoniak befreite Substanz, nachdem sie wieder mit Wasser verdünnt und aufs Neue zur Syrupconsistenz verdunstet worden, eine Zeit lang mit Aluminiumpulver kalt im verschlossenen Gefässe stehen, versetzt dann mit Weingeist, destillirt und fängt das Destillat in Salzsäure auf. Letztere, später im Wasserbade unter Zusatz von Platinchlorid zur Trockne verdunstet, liefert Ammoniumplatinchlorid, welches mit Aetheralkohol auf ein tarirtes Filter gespült und ausgewaschen, bei 110° getrocknet und gewogen wird (vergl. §. 128). 100 Theile des Doppelsalzes entsprechen 28,3 Theilen Salpetersäurehydrat.

§. 57. Die in einem Objecte vorhandene **freie Salpetersäure** kann wie die Schwefelsäure ermittelt werden (§. 51). 1 cc. Normal-Aetznatronlösung entspricht 0,063 Grm. Salpetersäurehydrat (Indic.: Methylorange).

§. 58 Hat man aus dem wässrigen Auszuge nach Neutralisation mit Kali und Eindampfen durch absoluten Alkohol Salpeter fällen können, so möge man von diesem eine Probe als *Corpus delicti* einliefern.

§. 59. **Erkennung von durch Salpetersäure veranl. Flecken auf der Haut.** Ein solcher Flecken lässt sich nicht durch Waschen mit Wasser, Alkohol, Aether oder Benzin, Ammoniak oder Kali entfernen. Er wird mit den letzteren dunkler orange, aber nicht roth wie Flecken von Chrysophansäure etc. Eine Verwechselung mit Pikrinsäure und Styphninsäure, die ebenfalls thierische Substanzen intensiv gelb färben, könnte vorkommen. Jodflecken sind dunkler und entfärben sich beim Betupfen mit Kali (§. 41).

§. 60. **Chlorwasserstoff- oder Salzsäure**[2]) könnte auch im Gaszustande in Luft vorkommen. In reichlicherer Menge eingeathmet, wirkt sie heftig auf die Schleimhäute der Respirationsorgane ein und als obere Grenze der Zulässigkeit für die Luft in Fabriken bezeichnet Lehmann 0,1—0,15 pro mille. Der Nachweis freier HCl als Gift im Mageninhalte ist dadurch erschwert, dass, wie gesagt, kleine Mengen derselben normal in diesem vorkommen.

§. 61. **Erkennung.** 1) HCl ist ausgezeichnet durch den weissen käsigen Niederschlag von Chlorsilber, den sie mit einer Lösung von salpetersaurem Silber giebt. Derselbe ist in verdünnter Salpetersäure nicht, in Aetzammoniak- und Cyankaliumlösung, auch

---

[1]) Arch. f. exper. Pathol. und Pharm. Bd. 13, p. 133 (1881). Verg. eines Arbeiters durch Dämpfe von N^2O^3 beschreibt Schmieden (keine charact. mikr. oder spectr. Veränd. des Blutes). Ch. Ctrbl. Jg. 1892, I, p. 676. Vergl. auch Koppel a. a. O.

[2]) Vergl. die früher schon citirt. Arb. von Maschka, Böhm, Kobert, Lesser, Lewin, ferner Paul Bull. de Thér. V. 81 p. 364 (1871), Beyerlein Blätter f. ger. Chem. Jg. 1890, p. 31.

in Lösung von unterschwefligsaurem Natron leicht löslich. Am Lichte färbt er sich bläulich. Da viele organische Stoffe ebenfalls durch Silbersalpeter präcipitirt werden und zu Irrthümern Veranlassung bieten könnten, so ist es wünschenswerth, die Salzsäure vorher von diesen möglichst zu befreien. Man kann dies nach der in §. 47 beschriebenen Methode Vitali's ausführen. Bei der Extraction mit Alkohol (conf. den Anfang von §. 47) würde ich empfehlen, den Auszug unter Zusatz von Salpeter und Natriumcarbonat zu verdunsten, den Rücksand schwach zu glühen und die hier bleibende Masse unter Zusatz von etwas Salpetersäure in kochendem Wasser zu lösen, um dann die Fällung mit Silbersalpeter vorzunehmen. Soll die Salzsäure in Gemeinschaft mit den Chloriden in einem wässrigen Auszuge bestimmt werden, so menge man diesen mit reinem kohlensauren Natron, verdunste, verpuffe mit Salpeter, löse den Rückstand in salpetersäurehaltigem Wasser und prüfe diese Lösung. Wegen der Gegenwart von Chloriden, die in den gewöhnlichen Untersuchungsobjecten nicht fehlen, muss, um zu sicheren Resultaten zu gelangen, die Menge des Chlorsilbers quantitativ bestimmt werden. Nur wenn ein Object (Magenwandung, Mageninhalt, Erbrochenes, Harn) verhältnissmässig viel mehr Chlor erkennen lässt, als es im normalen Zustande führt und wenn die übrigen pathologischen Veränderungen nicht fehlen, kann man mit einiger Sicherheit die Vergiftung mit Salzsäure als erwiesen betrachten.

In Luftgemengen kann man die Salzsäure durch ihren charakteristischen Geruch und ihre saure Reaction, durch die Nebel, die ein mit Aetzammoniakflüssigkeit benetzter Glasstab bewirkt und den käsigen Ueberzug, welchen die Säure auf einem mit Silberlösung benetzten Glasstabe hervorruft, erkennen. Wird diese Luft durch eine Lösung von salpetersaurem Silber geleitet, so entsteht auch hier der käsige Niederschlag von Chlorsilber.

2) Salzsäure und Chloride bringen auch in den Lösungen des salpetersauren Quecksilberoxyduls und in nicht zu verdünnten Lösungen von essigsaurem Blei weisse Niederschläge hervor, von denen der Bleiniederschlag krystallinisch und in kochender Salzsäure löslich ist, beide aber in Ammoniak unlöslich sind.

3) Wird ein trockenes Chlorid mit $K^2Cr^2O^7$ innig gemengt, dann mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen, so entweichen gelbbraunrothe Dämpfe, welche in Wasser löslich sind und mit Ammoniak gelbe Lösung geben, in der Chromsäure nachgewiesen werden kann. Vergl. auch §. 47.

4) Erhitzt man mit MnO^2 und SO^4H^2, so entsteht Chlor (§. 23).

Chlorwasserstoff ist ein farbloses Gas, stechend sauer. Wasser und Alkohol lösen ihn sehr leicht. Die Lösung in Alkohol wandelt sich allmählig in Aethylchlorid um. Die wässrigen Lösungen sind farblos (käufliche Salzsäure durch Eisenchlorid gelblich gefärbt). Beim Zusammenkommen mit den meisten Basen liefert Salzsäure Chloride, die fast durchgängig in Wasser löslich sind (Ausnahmen die schon erwähnten Salze: das Quecksilberchlorür und die Verbindungen mit Blei und Silber). (Arsengehalt der käuflichen Salzsäure!)

§. 62. Die **quantitative Bestimmung** der Salzsäure geschieht so, dass man den Silberniederschlag aus einer bekannten Menge des Objectes [1]) (vorher verpufft) auf einem tarirten Filter sammelt, auswäscht, bei 120° trocknet und wägt. 100 Theile desselben entsprechen 25,44 Theilen Salzsäure oder der ihr äquivalenten Menge Chlor [2]).

Für die Ermittelung der noch vorhandenen **freien Säure** dienen dieselben Gesichtspunkte, wie für die der Schwefelsäure (§. 51). 1 cc. der Normal-Natronlösung entspricht 0,0365 Grm. Salzsäure.

Als **Corpus delicti** reiche man etwas AgCl ein.

§. **63.** Mit **Fluorwasserstoff, Flussäure**, die bekanntlich zum Aetzen des Glases, als Gift für Spaltpilze bei der Hefen- und Spiritusfabrikation und neuerdings neben Fluornatrium als Medicament benutzt wird, sind einige Vergiftungen vorgekommen, bisher meistens nur durch unvorsichtige Inhalationen ihrer Dämpfe [3]). Wenn sie hier durch die stark irritirende Wirkung auf die Schleimhäute selbst den Tod herbeiführen kann, so wird doch der chemische Nachweis der geschehenen Vergiftung an den betreffenden Stellen nicht immer möglich sein, namentlich weil ein Mittel, um geringe Mengen von Flussäure bei gleichzeitiger Gegenwart fremder Stoffe zu erkennen, fehlt. Ein Fall, bei welchem sie in Lösung innerlich genommen worden, ist von King in „The Lancet“ Jg. 1873, 8. Febr., publicirt worden, bei dem aber von einem chemischen Nachweis des Giftes in den Leichentheilen nicht gesprochen wird. Sollte einmal die wässrige Lösung dem Chemiker vorgelegt werden, so wird er diese schon daran erkennen können, dass dieselbe, selbst wenn sie ziemlich verdünnt ist, Glas ätzt. Will man in Leichentheilen aufsuchen, so äschere man dieselben (Zusatz von etwas Soda) ein und mache aus der Asche Fluorwasserstoff durch Schwefelsäure frei. Wäre dabei Kieselsäure vorhanden, so würde Kieselfluorwasserstoff entstehen, über dessen Nachweis im nächsten Absatz gesprochen wird [4]).

Der Dampf des **Fluorsiliciums** und die concentrirte wässrige Lösung der **Kieselfluorwasserstoffsäure** könnten ebenfalls einmal zu Vergiftungen Anlass bieten. Beide dürften dort, wo sie in concentrirtem Zustande wirken, ähnliche Symptome veranlassen, wie Schwefelsäure. Das für gewöhnlich

---

[1]) Conf. §. 60 und 47.

[2]) Die quantitative Bestimmung der freien Salzsäure im Mageninhalte hat bekanntlich auch für den Arzt besonderes Interesse und eine Reihe von Methoden sind für dieselbe empfohlen worden; ich will mich darauf beschränken auf einige derselben hier aufmerksam gemacht zu haben. Conf. Ljöqvist Ztschr. f. phys. Chem., B. 13, p. 1 (1888), Jaksch Monatsh. f. Ch. B. 10, p. 211 (1889), Martius und Lüttke „Die Magensäure d. Menschen“, Stuttgart, Enke 1892 (Literaturübersicht), siehe ferner Ztschr. für anal. Chem. B. 29, p. 110 (1890), B. 31, p. 230 (1892), ferner Jolles und Meyer im Ch. Ctrbl. Jg. 1891, II, p. 219 und p. 498. Ueber die Schwierigkeiten der quant. Best., welche aus dem Umstande entspringen, dass Fleisch, Speisen etc. HCl binden, so dass sie selbst durch empfindliche Reagentien nicht nachgewiesen werden kann, siehe v. Pfungen im Ch. Ctrbl. Jg. 1890, I, p. 614 und Vitali §. 47.

[3]) Wirk. von Fluorverbindungen siehe Arch. f. exper. Path. und Pharmacol. B. 25, Jg. 1889, p. 203 (Toppcier) und p. 326 (H. Schulz). Müller „Exp. Beitr. zur Kennt. d. Fluorsäurewirkung“. Diss. Greifswald.

[4]) Vergl. hierüber Tammann in Ztschr. f. phys. Chem. B. 12, p. 322 (1888).

farblos gasförmige Fluorsilicium bildet an der Luft Nebel. Es zerfällt mit Wasser zu stark sauer reagierender Kieselfluorwasserstoffsäure und sich abscheidender gelatinöser Kieselsäure. Die wässrige Lösung der Kieselfluorwasserstoffsäure ist durch den gallertartigen Niederschlag, den sie in den Lösungen von Kalisalzen und den farblos krystallinischen Niederschlag, den sie in Barytsalzlösungen hervorbringt, charakterisirt. Ueber Kiesel- und Borfluorwasserstoff vergl. Homeyer[1]).

Phosphorsäure.

§. 64. **Vergiftung.** Für die *Phosphorsäure* kann im Ganzen manches von dem für Schwefelsäure Gesagten gelten. Sie wirkt fast ebenso stark zerstörend auf die Schleimhäute, wird wie die Schwefelsäure sehr schnell resorbirt und findet sich wie diese an Basen gebunden im Harne wieder. Dabei ist aber auch für sie beachtenswerth, dass sie in verdünntem Zustande unschädlich[2]) und dass sie einen wesentlichen Bestandtheil des thierischen und pflanzlichen Körpers repräsentirt, der keinem Theile desselben mangelt. Mag es deshalb möglich sein, dort, wo von der zur Vergiftung benutzten Masse ein Theil übrig geblieben ist, wo sofort ein Theil des Giftes ausgespien oder erbrochen worden, mit einiger Sicherheit dasselbe zu constatiren, so wird man doch kaum zum gewünschten Ziele gelangen, wenn diese Objecte fehlen. Selbst im Harne müsste sich schon die Menge der Phosphorsäure sehr gehäuft haben, bevor man mit Sicherheit behaupten dürfte, dass sie die Vergiftung veranlasst habe.

§. 65. Die *Nachweisung* der Phosphorsäure braucht ebenfalls nur versucht zu werden, wenn stark saure Reaction vorhanden ist. Die freie Säure lässt sich durch Digestion mit Wasser oder besser Alkohol dem Objecte entziehen. Ueber Bestimmung der Gesammtmenge der freien und gebundenen Phosphorsäure, namentlich bei gleichzeitiger Gegenwart von Eisen (und Thonerde) wird beim Eisen (§. 555 und 559) und Aluminium (§. 577 und 580) das Erforderliche mitgetheilt. Man würde das Object durch Verbrennen für sich oder mit Zusatz von Salpeter zerstören, aus dem Rückstande durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure die Phosphate ausziehen. Da in den meisten Fällen Eisen (und Thonerde) in geringer Menge vorhanden sein werden, so kann man aus dem Auszuge nach Zusatz von Weinsäure, durch Chlorammonium, schwefelsaure Magnesia und Ammoniak sogleich *phosphorsaure Ammoniak-Magnesia* präcipitiren. Wenn dieses Präcipitat zur *quantitativen Bestimmung* dienen soll, so muss es mit Ammoniakwasser (1 Th. off. Ammoniakflüssigkeit auf 3 Th. dest. Wasser) ausgewaschen, der Niederschlag getrocknet, geglüht und gewogen werden. 100 Theile der nach dem Glühen hinterbleibenden pyrophosphorsauren Magnesia entsprechen 63,96 Theilen Phosphorsäure. (für je 54 cc. Filtrat können 0,001 Grm. zugezählt werden.) Dass übrigens auch die Arsensäure ähnlichen Niederschlag giebt, wird §. 439 besprochen werden.

§. 66. **Sonstige Reactionen.** Der Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia soll nach einigen Stunden körnig krystallinisch sein, verd. Salz- oder Salpetersäure wird ihn wieder lösen. Solch eine (verdünnte) Lösung soll

1) mit molybdänsaurem Ammoniak und NO^3H nach einigem Er-

---

[1]) Ch. Ctrbl. Jg. 1890, I, p. 225.

[2]) Vergl. Hünefeld in Horn's Arch. f. med. Erf. 1830, p. 861. — Weigel in Caspar's Wochenschr. 1844, p. 455. — Wöhler und Frerichs in Annal. d. Chem. u. Ph. Bd. 45, p. 347. — Schuchardt in der Zeitschr. f. rat. Med. Bd. 7, p. 235 und Person in Annal. d'Hygiène 1859, II. Sér. T. 12, p. 374, Kobert in Schmidt's Jahrb. Jg. 1878, p. 225, Weiske Landw. Ver. Stat. Jg. 1891, p. 17, Oré Compt. rend. T. 81, p. 833 (1875).

wärmen auf 40° einen gelben Niederschlag liefern, der in überschüssigem Ammoniak leicht löslich ist (Kiesel- und Arsensäure müssen abwesend sein).

2) Die salz- oder salpetersaure Lösung muss mit essigsaurem Uran und concentrirter Lösung von essigsaurem Natron im Wasserbade eine Zeit lang erwärmt, einen gelben Niederschlag von phosphorsaurem Uran geben.

3) Mit wenig Eisenchlorid (so viel, dass nur die zur Bildung von phosphorsaurem Eisenoxyd nöthige Menge vorhanden) muss in der, mit Natriumacetat bis zur Sättigung der Mineralsäure versetzten, Flüssigkeit in der Kälte ein gelbweisser Niederschlag erfolgen.

4) In der salpetersauren Lösung darf endlich, wenn man mit salpetersaurem Silber versetzt, erst dann ein gelber Niederschlag eintreten, wenn man mit Ammoniak genau neutralisirt hat. Dieser Niederschlag ist sowohl in überschüssigem Ammoniak, als in verdünnter Salpetersäure löslich.

§. **67.** Auf die *anderen Modificationen* der Phosphorsäure (Pyro- und Metaphosphorsäure) brauchen wir hier nicht weiter einzugehen, da sie bei längerer Digestion mit wässrigen Flüssigkeiten beide in gewöhnliche Phosphorsäure umgewandelt werden. In Bezug auf die *Metaphosphorsäure* will ich nur bemerken, dass sie in ihrer Wirkung auf Albuminate, welche letztere sie coagulirt, von den beiden anderen Modificationen abweicht und dass sie, wenn sie wirklich in den Darmtractus gelangt, wahrscheinlich energischer giftig wirkt, als Orthophosphorsäure.

Essigsäure und Ameisensäure.

§. **68. Essig- und Ameisensäure** sind durch den charakteristischen Geruch, den sie im freien Zustande besitzen, leicht zu erkennen.

Im Thierkörper wird die Essigsäure ziemlich schnell zersetzt, ein Uebergang in den Harn findet nicht statt, für Ameisensäure [1]) wird er behauptet. Im Thierkörper können beide Säuren vorübergehend als Zersetzungsproduct auftreten. Es erschweren diese Umstände den chemischen Nachweis dieser Säuren und es ist von pathologischen Veränderungen, die sie veranlassen, wenig für sie speciell Charakteristisches bekannt (bei Anwendung sehr concentrirter Essigsäure könnte allenfalls die gallertartige Erweichung der Wandungen des Magens und Oesophagus Beachtung finden). Ameisensäure kann im Magen von Versuchsthieren Aetzungen und ausserdem Nephritis bewirken. Man kann vorläufig nur dann mit Sicherheit über ihre Gegenwart aussagen, wenn man sie im Erbrochenen etc., oder in Ueberbleibseln der Speisen etc. in grosser Menge und in ziemlich concentrirtem Zustande darthun kann.

§. **69. Nachweisung.** Durch Destillation können beide Säuren aus Objecten, in denen sie frei vorhanden, abgeschieden werden. Erfolgt dieselbe unter Zusatz von etwas Schwefel- oder Phosphorsäure, so würde auch die bereits durch Basen neutralisirte Säure frei werden. Auch durch Digestion mit Alkohol kann man die freie Säure, nebst einigen in Alkohol löslichen Salzen, ausziehen und den Rückstand des neutralisirten und dann verdunsteten alkoholischen Auszuges später der Destillation mit Phosphorsäure unterwerfen.

§. **70. Eigenschaften.** Beide Säuren haben charakteristischen Geruch und Geschmack. Ihre Salze sind meistens in Wasser, die Kalisalze auch in Alkohol löslich.

---

[1]) An das Vorkommen freier Ameisensäure in Secreten von Ameisen und anderen Thieren, die aber auch giftige Enzyme enthalten, desgl. in Brennhaaren von Pflanzen mag hier erinnert werden. Hineinkriechen von Ameisen in den Mund von Leichen soll Veränderungen veranlasst haben, welche entfernt an SO^4H^2 Verg. erinnern. Ueber Ameisens. siehe Grêhaut and Quinquand Compt. rend. 104, p. 437.

Reactionen:

1) Wird ein Theil des nach §. 69 erhaltenen Destillates mit etwas Eisenchlorid versetzt, so muss eine blutrothe Färbung in der Flüssigkeit eintreten, die auf Zusatz von einigen Tropfen NH^3 (nur so viel, dass gerade das Chlor des Chlorides gesättigt werde), noch intensiver wird. Beim Kochen letzterer Flüssigkeit, in der keine freie Mineralsäure mehr vorhanden sein darf, scheidet sich ein rothbrauner Niederschlag von Eisenoxydhydrat ab. Wird die kalte rothbraune Lösung des essig- oder ameisensaur. Eisenoxydes mit Salpetersäure versetzt, so wird sie hellgelb.

2) Ein Theil des Destillates kann mit Natron genau gesättigt, dann getrocknet werden. Das so entstehende *essigsaure*, nicht aber ameisensaur. Natron muss bei trockenem Erhitzen mit arseniger Säure den Geruch des Kakodyls erkennen lassen.

3) Ein anderer Theil des Natronsalzes, mit etwas Alkohol und Schwefelsäure erwärmt, wird den charakteristischen Geruch des Essigäthers oder Aethylformiates zeigen.

4) *Essigsäure* darf mit salpetersaurem Silber keinen Niederschlag, oder doch nur in sehr concentrirter Lösung perlmutterglänzende Krystalle geben. Beim Erhitzen mit dem Reagens darf keine Reduction zu Silber erfolgen. *Ameisensäure* reducirt Silbernitrat in der Wärme schnell, ammoniakal. Silberlösung auch schon in der Kälte.

5) Concentrirte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul muss mit *Essigsäure* glimmerartig krystallinischen Niederschlag liefern, der beim Erwärmen grau wird. Ameisensäure reducirt schneller als Essigsäure das Quecksilbersalz.

6) Zur **Unterscheidung zwischen Ameisen- und Essigsäure** kann auch verwendet werden, dass erstere in verd. Lösung durch Chromsäure beim Erwärmen zu CO^2+H^2O zerlegt wird, Essigsäure nicht. Macnair benutzt dies, um beide Säuren neben einander zu bestimmen[1]).

§. **71. Quantit. Best.** Die im Destillate vorhandene, oder durch Alkohol ausgezogene *freie* Säure kann durch Titriren mit Natronlauge festgestellt werden. Jeder cc. der Normal-Natronlösung (§. 51) entspricht 0,06 Grm. Essigsäure- und 0,046 Ameisensäurehydrat.

Ueber *Trichloressigsäure* vergl. Bodländer[2]).

Weinsäure und Citronensäure.

§. **72. Weinsäure** wird ebenfalls grösstentheils im Thierkörper zersetzt; nur sehr geringe Mengen derselben hat man als weinsaures Salz im Harne wiedergefunden. Auch sie hat nur in sehr grossen Gaben tödliche Wirkung, was in noch höherem Maasse von ihren sauren Salzen gesagt werden kann. Es müsste auch bereits die Gegenwart sehr grosser Mengen der Säure, oder ihrer Salze, in einem Objecte dargethan werden, bevor man auf geschehene Vergiftung schliessen könnte. Kleine Mengen dieser, in den meisten Pflanzensäften vorkommenden, Säure oder ihrer Salze gelangen fast täglich in unsern Körper. Bei notorischen Vergiftungen mit Weinsäure hat man eine weissliche Verfärbung des Mundes und Oesophagus, rosenrothe Färbung der Magenschleimhaut, johannisbeer- bis rosenrothe Färbung des Blutes und Tod durch Lungenoedem beobachtet.

Auch für diese Säure gilt hinsichtlich der Chancen, die der Chemiker für ihre Nachweisung besitzt, das schon früher Gesagte. Sie braucht nur aufgesucht zu werden, wenn schon anderweitige Anzeichen für einen Verbrauch grösserer Dosen vorliegen.

§. 73. Die **Abscheidung** der Weinsäure geschicht, indem man das Object fast austrocknet und mit starkem Weingeist auskocht. Der alkoho-

---

[1]) Chem. News T. 55, p. 151 u. Ztschr. f. anal. Ch. Jg. 27, p. 398 (1888).
[2]) Ctrbl. f. Kl. Med. Jg. 1884, N. 16 und Jg. 1885, N. 7.

lische Auszug wird durch Verdunstung auf $^1/_6$ Vol. gebracht, der Rückstand in 2 Theile getheilt, ein Theil mit kohlensaurem Kali genau neutralisirt, der zweite späterhin zugesetzt und die Flüssigkeit, nach Zusatz von absolutem Alkohol, mehrere Stunden an einen kalten Ort gestellt. Das saure Kalisalz der Weinsäure muss sich dann als krystallinischer Niederschlag abgesetzt haben. Letzterer wird auf dem Filtrum gesammelt, mit Weingeist (von etwa 60 %) ausgewaschen.

§. 74. Er kann theilweise als **Corpus delicti** aufbewahrt, theilweise zu folgenden **Identitätsreactionen** benutzt werden:

1) Ein Theil des sauren Kalisalzes erhitzt, liefert den Geruch des verbrannten Zuckers (Caramel). Es hinterbleibt ein Rückstand von kohlensaurem Kali.

2) Ein anderer Theil durch Neutralisation mit Kali in das leicht lösliche neutrale Kalisalz umgewandelt, muss Kalkwasser schon in der Kälte präcipitiren, ebenso in den Lösungen von Chlorcalcium, Chlorbaryum, essigsaurem Blei weisse Niederschläge hervorbringen. *Der Niederschlag in Kalkwasser ist in Chlorammoniumsolution*, Essigsäure und verdünnten Alkalien löslich; Gypslösung fällt Lösungen neutraler weinsaurer Salze nur allmählig.

3) Die Lösung des neutralen Kalisalzes wird auf Zusatz von Alkohol nicht getrübt. Giebt man aber Essigsäure hinzu, so entsteht bald ein krystallinischer Niederschlag von saurem Tartrat.

4) Kaliumbichromat wird durch Weinsäure schon in der Kälte allmählig zu grünem Chromoxydsalz reducirt. Salpetersaures Silber giebt weissen, beim Kochen schwarz werdenden Niederschlag. Goldchlorid wird in der Wärme reducirt.

5) Erhitzt man das Tartrat oder Weinsäure mit einer 1 %ig. Lösung von Resorcin in conc. Schwefelsäure auf 125—130°, so tritt rothviolette Färbung ein (nach Mockler noch 0,01 Milligr. erkennbar).

Will man einen Theil der Weinsäure als solche gewinnen, so zerlegt man das Kalksalz mit verd. Schwefelsäure (Ueberschuss zu vermeiden). Man fügt Alkohol zu, filtrirt den entstandenen Gyps ab und verdunstet das Filtrat zur Trockne (vergl. auch §. 79).

Weinsäure krystallisirt in farblosen rhombischen Krystallen ohne Krystallwasser. Sie ist in Wasser und in Alkohol löslich, in Aether schwer löslich. Aus (schwefel-)saurer, nicht aus alkalischer wässriger Lösung kann sie durch Amylalkohol ausgeschüttelt werden.

Mit den meisten Basen giebt Weinsäure neutrale und saure Salze.

§. 75. Die in §. 73 beschriebene Abscheidungsmethode ist nur brauchbar, um die freie Säure aufzusuchen. Bei Vergiftungen mit **Weinstein** wäre zu versuchen, einen Theil des Salzes durch Abschlämmen zu gewinnen; will man es dem Objecte vollständig entziehen, so wird es am besten sein, mit Wasser unter Zusatz von Alkali zu extrahiren und aus dem etwas eingeengten Auszuge des neutralen Tartrates später durch Essigsäure und Alkohol wieder saures Kalisalz zu fällen.

Das *saure Kalisalz* ist in 240 Theilen kalten und 15 Theilen kochenden Wassers löslich, das *neutrale Kalisalz* etwas hygroskopisch und im gleichen Gewichte kalten Wassers löslich. *Weinsaures Natron-Kali* hinterlässt beim Glühen K^2CO^3 und Na^2CO^3. Es ist in 2 Theilen kalten, in $^1/_2$ Theil warmen Wassers löslich. *Boraxweinstein* ist farblos, hygroskopisch (der französische nicht), in Wasser leicht, in Weingeist nur theilweise löslich. Die wässrige Lösung schmeckt säuerlich und röthet Lackmus. Seine mit Essigsäure angesäuerte Lösung, mit Fluorkalium versetzt, giebt einen Niederschlag von Weinstein, während sich in der überstehenden Flüssigkeit Borfluorkalium befindet. Beim Verbrennen mit Schwefelsäure zeigt er die grüne Borflamme.

Die *Traubensäure*, ebenfalls in manchen sauren Pflanzensäften vorhanden, gleicht in den meisten Reactionen der Weinsäure, doch ist ihr Kalkwasserniederschlag in Chlorammoniumsolution unlöslich.

§. 76. **Citronensäure,** welche als Bestandtheil der Kuhmilch nachgewiesen worden und unter Einfluss gewisser Mikroorganismen aus Kohlehydraten entstehen kann, ist nach innerlichem Gebrauche noch nicht im Harne aufgefunden worden. Im Uebrigen gilt für sie das von Weinsäure Gesagte. Auch sie ist in vielen sauren Pflanzensäften vorhanden.

§. 77. Ihre **Abscheidung** kann ebenfalls durch Extraction mit Weingeist erfolgen, doch kann man die weitere Reinigung nicht mit Hülfe des Kalisalzes bewerkstelligen. Es wird zur Anstellung der Reactionen, wenn wirklich eine Vergiftung mit dieser Säure vorliegt, bei der sie in grossen Dosen angewendet sein müsste, genügen, den alkoholischen Auszug zur Trockne zu bringen und die Citronensäure aus dem Rückstande durch Wasser auszuziehen (siehe auch §. 79).

§. 78. **Eigensch.** Citronensäure krystallisirt in farblosen geraden rhombischen Prismen, löst sich in gleichen Gewichtstheilen kalten und in $^1/_2$ Gewichtstheil warmen Wassers. In Alkohol ist sie etwas schwerer, in Aether ziemlich leicht löslich. Ihr Verhalten gegen Amylalkohol gleicht dem der Weinsäure, auch durch Aether wird sie ausgeschüttelt.

Reactionen:

1) Ein Theil des filtrirten wässrigen Auszuges (§. 77) darf, mit so viel Kalkwasser versetzt, dass alkalische Reaction eintritt, *in der Kälte* nicht präcipitirt werden, wohl aber muss beim Kochen der Flüssigkeit ein weisser Niederschlag entstehen. Letzterer ist in verdünnter Kalilauge und in Kupferchloridsolution löslich.

2) Chlorcalcium fällt in der Kälte nur aus sehr concentrirten (vorher neutralisirten, aber nicht übersättigten), in der Wärme auch aus verd. Lösungen.

3) Citronensäure wird aus mässig concentrirter Lösung durch essigsaures Blei weiss gefällt. Silbersalpeter bewirkt einen, in kochendem Wasser löslichen, Niederschlag.

4) Schwefelsaures resp. essigsaures Kali bringt keinen Niederschlag hervor (Untersch. von Weins.).

5) Baryumacetat fällt nach Zumischen von 2 Vol. Weingeist (96 %) citronensauren Baryt. Aus concentrirter Wasserlösung wird durch überschüssiges Baryumacetat (ohne Weingeist) beim Erhitzen auf dem Wasserbade allmählig krystallinisches Baryumcitrat gefällt.

6) Ammoniumcitrat, in Wasserlösung 6 Stunden lang bei ca. 110° in zugeschmolzener Röhre erhitzt, dann in flacher Schale der Luft und dem Lichte ausgesetzt, giebt blaue Abscheidungen. (Aconitsäure verhält sich ebenso.)

§. 79. Um **freie Citronensäure**, die man als **Corpus delicti** benutzen kann, zu erlangen, fälle man den ersten Auszug durch längeres Kochen mit kohlensaurem Kalk, filtrire den citronensauren Kalk warm ab, zersetze ihn mit Schwefelsäure und verfahre im Uebrigen wie bei der Weinsäure (§. 74). Oder man fälle mit essigsaurem Blei, suspendire den genügend ausgewaschenen und noch feuchten Niederschlag in Wasser, leite Schwefelwasserstoff ein, bis alles Blei in Schwefelblei umgewandelt, filtrire dieses ab und verdunste das Filtrat. (Auch Weinsäure kann so isolirt werden).

Milchsäure[1]).

§. 80. Auch die **Milchsäure** kann, concentrirt angewendet, wie Thierversuche lehren, Aetzungen im Magen etc. und Endocarditis bewirken. Da sie häufiger als Medicament benutzt wird, da sie ferner nicht selten im Thierkörper — vielleicht auch bei Vergiftungen mit anderen Substanzen (vergl. §. 45) — entsteht und da sie acute und subacute Autointoxicationen veranlasst, so mögen auch über sie einige Worte hier gesagt werden. (Vorkommen im Mageninhalt, Muskel, Harn.)

---

[1]) Literatur vergl. bei Kobert (Intoxicationen p. 223).

§. 81. **Abscheidung.** Da Milchsäure bei gewöhnlichem Luftdruck nicht ohne Zersetzung destillirt, so ist sie in ähnlicher Weise wie Citronensäure aufzusuchen, d. h. durch Wasser oder Weingeist aus dem Objecte aufzunehmen und dann durch Aether auszuschütteln.

Zu ihrer **Erkennung** dient der stark saure Geschmack, der Umstand, dass sie mit Kalk-, Baryt- und Bleisalzen keine Niederschläge giebt, dass sie aber — mit wenig Wasser verdünnt — beim Erwärmen Zinkoxyd löst und beim Erkalten der Solution nadelförmige Krystalle des Zinklactates ausscheidet, welches in absol. Alkohol fast unlöslich ist.

Um im Mageninhalte *Milchsäure* nachzuweisen, räth Uffelmann eine Mischung von 0,4 Grm. Phenol, 30 Grm. Wasser und 1 Tropfen Liq. ferri sesquichlorati anzuwenden. 1 cc. der Mischung wird mit Magenflüssigkeit etc. tropfenweise versetzt, worauf Milchsäure die Bläue der Phenolmischung in Gelb umwandelt. Bei Gegenwart von viel Peptonen ist die Milchsäure erst mit Aether auszuschütteln und der Verdunstungsrückstand dieser Ausschüttelung mit dem Reagens zu mengen.

Bekannt ist, dass wir verschiedene Milchsäuren, eine *Gährungs-* oder *Aethyliden-* und eine *Fleisch-* oder *Paramilchsäure* zu unterscheiden haben. In Objecten gerichtlicher Untersuchungen wird bald die eine, bald die andere vorliegen, was aber, da die wesentlichen Reactionen dieselben sind, hier nicht weiter berücksichtigt zu werden braucht.

§. 82. Der Umstand, dass so häufig Milchsäure bei ger. Untersuchungen dem Experten in den Weg tritt (Gehalt mancher Nahrungsmittel an Milchsäure — saure Milch, Sauerkraut etc.), macht es wünschenswerth, dass, wo sie aufgesucht werden soll, auch eine **quantitative Bestimmung**, etwa durch Titriren der durch Aether ausgeschüttelten Säure mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge ausgeführt werde. 1 cc. derselben entspricht 0,09 Grm.

Oxalsäure.

§. 83. **Vergiftungen**[1]) mit dieser Säure kommen häufiger vor, als solche mit den letztbesprochenen organischen Säuren. Es wirken nicht nur die Säure, sondern auch ihre Salze giftig. Als Verbindungen, die ihrer technischen Verwerthung halber zu Vergiftungen Anlass gaben, sind das saure und übersaure *Kalisalz*, welche in der Zeugfärberei und zur Beseitigung von Tinten- und Rostflecken oft verwendet werden, zu nennen. (Blaue Tinte aus Berlinerblau und Oxalsäure; Gehalt der „Alizarintinte" an Oxalsäure.) Vergiftungen mit Oxalsäure selbst sind auch beim Menschen beobachtet worden, namentlich da die Säure und ihre Kalisalze häufiger mit Bittersalz verwechselt worden.

§. 84. **Wirkung.** Freie Oxalsäure wirkt ätzend und löst leimgebende Gewebe. Sie sowohl wie ihre löslichen Salze gehen schnell ins Blut über, dessen Coagulirbarkeit abnimmt. Der Stoffwechsel wird verlangsamt. In der Leiche eines Mannes, der innerhalb 10 Minuten durch Oxals. getödtet war, fand Reinke 6 Grm.

---

[1]) Vergl. z. B. Amer. Apoth.-Ztg. Jg. 1884 No. 2, Alchin sowie Nursie, Jahresb. f. Pharm. und Toxicol. Jg. 1880, p. 247, Reinke, Pharm. Ztg. Jg. 1882, p. 757, Schmiedel, Blätt. f. ger. Med. Jg. 33, p. 121. Rob. Koch Ueber Wirkung d. Oxalate, Diss. Dorpat 1879, Krohl Arb. aus dem Dorpat. pharmacol. Inst., B. 9, p. 130 (1891), Koppel „Verg. d. Menschen durch Blutgifte", Diss. Dorpat 1891, Kobert a. a. O.

derselben vor. Die Untersuchung der Substanz des Magens, Darms und Oesophagus ergab 0,1018 %, die der Leber 0,937 %, des Herzblutes 0,0241 %, des Harnes 0,0189 %, des Herzens 0,0058 %, der Nieren 0,005 %. Eine Ausscheidung der Oxalsäure durch den Harn ist nachgewiesen [1]). In den Nieren fanden Kobert und Küssner und Andere Einlagerung von Oxalatkrystallen in die Harnkanälchen [2]), ausserdem Niederschlag von Ca- und Mg-Oxalat im Harn. Bischoff fand massenweise Krystalleinlagerungen in der Magenschleimhaut. Auch Russo-Giliberti haben diese Kryst. im Blut und Harn beobachtet (neben Quadratoctaëdern — Briefcouvertform — reichlich büschelförm. Krystalldrusen. Auch Oxalsäure ist übrigens einer derjenigen Körper, die im thierischen Körper entstehen können (oxalsaurer Kalk im Harne, Maulbeersteine) und die wir mit der Nahrung (Sauerampfer etc.) in uns aufnehmen. Die Verbrennung der Oxals. im Körper wird von Gaglio geläugnet.

85. Zur **Nachweisung** der Oxalsäure extrahirt man ebenfalls einen Theil des Objectes (Speisereste, Erbrochenes, Mageninhalt, Harn, allenfalls Blut und blutreiche Organe), nachdem es im Wasserbade ausgetrocknet worden, mit kochendem Alkohol, dem man aber etwas Salzsäure zusetzt. Die Extraction kann 1—2 mal mit neuen Mengen Alkohol wiederholt werden. Der unlösliche Rückstand wird später mit Wasser ausgekocht und besonders auf Salze und Eiweissverbindungen der Oxals. untersucht. Man mischt, wenn man die an Albuminsubst. gebundene Säure sucht, den zur Syrupdicke verdunsteten wässr. Auszug mit 8 Vol. Alkohol, filtrirt, kocht den Niederschlag mit Strychninpulver und wenig Wasser, dampft die heiss filtrirte Flüss. ein und erhält beim Erkalten Strychninoxalat in prismat. Krystallen [3]). Die filtrirten Alkoholauszüge werden durch Destillation im Wasserbade zur Trockne gebracht, der trockne Rückstand in Wasser aufgenommen. Auch hier schreibt Roussin Behandlung mit Chinin vor (§. 47) und später Zersetzung durch Kalksalze. Aus dem Kalkoxalat macht er die Säure durch Schwefelsäure frei.

---

[1]) Vergl. Buchheim: „Ueber den Uebergang einiger organ. Säuren in den Harn". Arch. f. phys. Heilk. 1857, p. 127. Ueber Gehalt normalen Harnes an Oxalsäure vergl. Fürbringer, D. Arch. f. klin. Med. Bd. 18, p. 143 (1877), Ueber Vorkommen von Alloxanthin im Harn einer mit Oxalsäure Vergifteten s. Vyvère in Bullet. de l'Acad. roy. de Belg. T. 10 (1876). Kobert und Küssner fanden im Harn eine reducirende Substanz und fast regelmässig Albumin, Cylinder und Oxalatkrystalle.

[2]) Vergl. Onsum Virchow's Archiv, Bd. 28, p. 233, Cyon Archiv für Anatomie und Physiologie, Jg. 1866, p. 196. Vergiftung am Menschen v. N. Repert. f. Pharm., Bd. 17, p. 380. — Tardieu-Roussin behaupten, dass sich die Vergift. mit Sauerkleesalz der Kaliumintoxication anschliesst. Kobert und Küssner, desgl. Koch bestreiten, dass die Oxalsäure ein Herzgift sei. O. wirke, abgesehen von der localen Aetzung, vorzugsweise auf das Centralnervensystem. Jahresb. f. Ph. und Toxic. Jg. 1879, p. 254. Siehe ferner Apoth. Ztg. Jg. 4, p. 907 (1889).

[3]) Vitali in Ann. di Chimica pharm. Jg. 1888, p. 66.

§. **86.** Die filtrirte wässrige Lösung der Oxals. dient zu folgenden **Reactionen:**

1) Mit Ammoniak neutralisirt, giebt sie auf Zusatz von Chlorcalcium einen weissen, pulverförmigen, in *Essigsäure und NH^3 unlöslichen,* in Salzsäure löslichen Niederschlag, der aus der salzsauren Lösung durch Ammoniak wieder gefällt wird. Dieser muss, abfiltrirt und bei Luftabschluss schwach geglüht, ohne sich zu schwärzen, in kohlensauren Kalk verwandelt werden. Kalkwasser (Unterschied von Citronensäure) und Gypswasser (Unterschied von Weinsäure) werden durch freie Oxalsäure in der Kälte gefällt.

2) Salpetersaures Silber fällt weissen Niederschlag, in Salpetersäure leicht löslich. Derselbe bräunt oder schwärzt sich beim Erhitzen in der Flüssigkeit nicht, wohl aber explodirt er, wenn er im trockenen Zustande erhitzt wird.

3) Aus einer Lösung von Goldchlorid fällt Oxalsäure beim Kochen metallisches Gold in gelbrothen Flittern.

4) Eine Lösung von übermangansaurem Kali wird bei Gegenwart von etwas reiner verdünnter Schwefelsäure durch Kochen mit Oxalsäure entfärbt.

5) In einer Lösung von neutralem oder basisch essigsaurem Blei bringt Oxalsäure weisse Niederschläge ihres Bleisalzes hervor.

Dieselben können zur Reindarstellung der Oxalsäure dienen. Man suspendirt sie in Wasser und sättigt die Flüssigkeit mit H^2S. Nach einigem Stehen in verschlossenem Gefässe wird das entstandene Schwefelblei abfiltrirt, die wässrige Lösung der Oxalsäure im Wasserbade verdunstet. So dargestellt, muss die Oxalsäure als farblose oder schwach gefärbte Krystallmasse (monokl.) zurückbleiben, die in Wasser und in Alkohol löslich ist. Werden die lufttrocknen Krystalle für sich erwärmt, so zerfallen sie theilweise zu Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser, theilweise verflüchtigen sie sich unzersetzt. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, zerfallen sie in die obengenannten Zersetzungsprodukte. Oxalsäure kann durch Aether und Amylalkohol aus ihren wässrigen Lösungen ausgeschüttelt werden, Saures Kaliumoxalat ist in Alkohol unlöslich, übersaures zerfällt mit demselben zu unlösl. sauren Salz und lösl. Oxalsäure. Bischoff macht darauf aufmerksam, dass dies für die Diagnose wichtig, da das sehr schwer lösliche übersaure Salz weniger giftig.

§. 87. Als **Corpus delicti** reicht man einen Theil des Kalkniederschlages ein, oder falls die Reinigung der Säure selbst gelungen sein sollte, einen Theil dieser.

§. 88. Die **quantitative Bestimmung** der Oxalsäure geschieht dadurch, dass man den aus einer gewogenen Menge, wie oben gezeigt, dargestellten oxalsauren Kalk abfiltrirt, trocknet, und nachdem das Filter für sich verbrannt worden, mit der Filterasche *gelinde* glüht (Zusatz von Ammoniumcarbonat). 100 Theile erhaltenen kohlensauren Kalks entsprechen 90 Theilen wasserfreien Oxalsäurehydrates, oder 126 krystallisirter Oxalsäure. Als **dos. tox.** gelten 5 Grm., aber selbst nach viel grösseren Gaben trat mitunter Besserung ein [1]).

---

[1]) Ueber Oxal-, Oxalur-, Vulpin- und Pulvinsäure siehe Neuberg „Tox. Stud. über einige org. Säuren“ Diss. Dorpat 1893.

Giftige Gase.

Allgemeine Bemerkungen.

§. **89.** Wenn mit diesen Substanzen **Vergiftungen** vorkommen, so geschieht das meistens in der Art, dass sie, mit Luft gemengt, eingeathmet werden und dann entweder local auf die Respirationsorgane einwirken, oder — was in der Mehrzahl der Fälle erfolgt — nach ihrem Uebertritt ins Blut Störungen hervorrufen. Diese sind zum Theil durch tiefergehende Umsetzungen des Oxyhämoglobins, zum Theil durch Verbindungen bedingt, welche der Blutfarbstoff mit den Giften eingeht und welche durch hervortretende Eigenschaften scharf characterisirt sind [1]). So wird denn in manchen Fällen der Nachweis hierher gehöriger Gifte nicht so leicht gelingen, wenn man sie selbst wieder aus den Organen zu isoliren sucht, als wenn man die für ihre Verbindungen mit Blutfarbstoff und seinen nächsten Abkömmlingen bekannten physikalischen oder chemischen Proben ausführt, resp. das Spectrum des betreffenden Blutes photographirt.

Dass zu den giftigen Gasen auch Fluor, Chlor, Chlor- und Fluorwasserstoff gehören, braucht kaum hervorgehoben zu werden, ebenso wenig aber brauche ich wohl zu motiviren, wesshalb sie im vorigen und nicht in diesem Abschnitt besprochen wurden [2]).

Kohlensäureanhydrid.

§. **90. Vorkommen.** *Kohlensäure* kommt in geringen Mengen bekanntlich als **normaler Bestandtheil der atmosphärischen Luft** vor und zwar zu cc. 0,03 Volumprocent. Reichlichere Mengen von Kohlensäure finden sich in Localitäten, in denen sie bei mangelhafter Luftcirculation, durch den thierischen oder pflanzlichen Stoffwechsel (Keimen des Getreides — Malzfabrikation etc.), Gährungsprocesse, Verbrennung (Kohlendunst, bei dem aber auch die Beimengung von Kohlenoxyd etc. zu beachten ist), vulcanische Thätigkeit (Hundsgrotte etc.), oder durch Abdunstung aus damit beladenen Wässern (Säuerlinge — Kohlensäuregehalt in Brunnenschachten etc.) frei wird. In schlecht ventilirten Schulen etc. hat man früher den Kohlensäuregehalt auf 0,72 %, in Kasernen bis 1 % steigen sehen. In völlig abgeschlossenen Räumen beobachtete man, dass durch den Athmungsprocess der Gehalt an Kohlensäure bis zu 10 % gesteigert werden könne [3]). In Räumen, in denen organische Stoffe verbrennen,

---

[1]) Vergl. hierüber z. B. Bider im Ch. Ctrbl. Jg. 1893, I, p. 111.

[2]) In Bezug auf manche Symptome der Vergiftungen mit Gasen verweise ich auf Eulenberg's „Lehre von den schädlichen und giftigen Gasen" und „Handbuch d. öffentl. Gesundheitswesens" und d. Lehrbücher der Hygiene und Toxicologie.

[3]) Man hat vielfach davon gesprochen, dass die üblen Folgen der durch das Athmen vieler Menschen verdorbenen Luft geschlossener Räume nur zum Theil durch die vermehrte Menge der CO^2, z. Th. aber durch andere, noch nicht genau bekannte Substanzen veranlasst sei. Namentlich glaube man für diese Ansicht eine Stütze in der Beobachtung erlangt zu haben, dass Expirationsluft in Hypermanganatlösung Reductionen bewirke. Vergl. z. B. Arch. f. Pharm. Jg. 1888, p. 1083 (Brown-Segnard). Gegen diese Anschauung richtet sich ein Aufsatz von Bauer (Z. f. Hyg. B. 15, p. 57—1893).

wird sich die Kohlensäure bis zu 10—12 % anhäufen, dann ist das Weiterbrennen wegen Sauerstoffmangels gehindert. Bekanntlich senkt man, um sich zu überzeugen, ob in Gruben, Brunnenschächten etc. die Luft kohlensäurereich ist, eine brennende Kerze in dieselben.

Eine Beimengung von 1 % Kohlensäure zur atmosphärischen Luft soll beim Menschen bereits Unbehagen und bei längerem Einathmen chronische Vergiftungen bewirken. Als äusserste Grenze, bis zu der das Leben eines Menschen noch nicht sogleich gefährdet wird, hat Liebig einen Kohlensäuregehalt von 10 % bezeichnet [1]). Der Nachtheil eines kohlensäurereichen Luftgemenges besteht darin, dass mit demselben nicht allein dem für gewöhnlich nicht mit Kohlensäure gesättigten Blute beträchtliche Mengen von dieser Substanz zugeführt werden, sondern dass auch die Abgabe der im Blute gebildeten Kohlensäure gehindert ist. Es wird mehr oder minder schnell eine Ueberladung des Blutes mit Kohlensäure statthaben, Kohlensäure ruft unter diesen Umständen nach voraufgegangener Reizung des Gehirns und Rückenmarkes (centr. Vagusreiz) Lähmung hervor. Sie hindert (Bernard u. A.) einen Uebertritt der zur Fortsetzung der Verbrennungsprocesse nöthigen Sauerstoffmenge. Brouardel und Loye zeigten ausserdem, dass längeres Durchleiten von Kohlensäure durch Blut die respiratorische Capacität desselben verringert. Uebrigens beobachtete Macret, dass plötzliches Einathmen CO^2 reicher Luft schnell Bewusstlosigkeit und Tod hervorruft, dass aber, wenn die CO^2 Menge allmählig gesteigert wird, mehr derselben ertragen werde. Die Gesammtmenge der im Blute von Menschen unter normalen Bedingungen vorkommenden Kohlensäure beträgt gegen 30 Vol. %.

§. **91.** Der Chemiker würde den Beweis liefern können, dass im Blute einer an acuter Kohlensäurevergiftung verschiedenen Person der Procentgehalt an Kohlensäure bedeutend überschritten ist; aber das wird überhaupt bei der Mehrzahl der Todesarten so sein und desshalb ist die Bestimmung der im Blute vorhandenen Kohlensäure bei vermutheter Vergiftung überflüssig.

Auch die anderweitigen Veränderungen, welche das Blut, oder vielmehr gewisse Bestandtheile desselben, bei Intoxicationen mit Kohlensäure erfahren, sind nicht so charakteristisch, dass sie unzweifelhaft die geschehene Vergiftung darthun könnten. Heidenheim [2]) spricht von einer eigenthümlichen, dem Roth des Klatschrosensyrups nicht unähnlichen Färbung des Blutes. Bekannt ist, dass grössere Mengen von CO^2 Hämatin und Methämoglobin entstehen lassen.

§. **92. React.** Lösungen der CO^2 färben blaues Lackmuspapier vorübergehend röthlich. CO^2, in Alkalilaugen oder Kalk- oder Barytwasser geleitet, wird von denselben absorbirt. Die weissen Niederschläge, welche in den beiden letztgenannten Flüssigkeiten beim Schütteln mit kohlensäurehaltiger Luft entstehen, können zur qualitativen Nachweisung der Säure dienen. Doch muss Kalkwasser etc. im Ueberschusse angewendet werden. Auch die lösl. Salze der CO^2 veranlassen in Kalk- u. Barytwasser weisse Niederschläge.

---

[1]) Vergl. Friedländer und Herter in der Ztschr. f. phys. Chem. B. 2, p. 29 (1878) und B. 3, p. 19 (1879), Runge Arch. f. exp. Path. B. 10, p. 324 (1879), Buchheim ib. B. 4, p. 144 (1874), Quincke ib. B. 7, p. 101 (1877), Marcet Ch. Ctrbl. Jg. 1891, II, p. 720.

[2]) Arch. f. physiol. Heilkunde, Bd. I, p. 250.

§. 93. **Nachweis.** Will man mit einem Luftgemenge einen vorläufigen Versuch auf grössere Mengen Kohlensäure (mindestens 15—20 %) anstellen, so kann man ein Eudiometer mit der betreffenden Luftart füllen, dann über Quecksilber mittelst einer Pipette einige cc. Kalilauge (1 : 2) in dem Cylinder aufsteigen lassen und wenn man vorsichtig die Flüssigkeit im Cylinder geschüttelt hat, die Volumabnahme des Luftgemisches, welche annähernd der absorbirten CO^2 entspricht, ablesen [1]). Bei genauerer Untersuchung sind die für Barometerstand, Temperatur und Dampfspannung des Wassers nöthigen Correcturen anzubringen. Diesen Weg wird man dann einschlagen, wenn die kohlensäurereichen Luftgemische solcher Localitäten, die für den Experimentator nicht oder schwer zugänglich sind (Erdgruben, Kellerräume etc.) untersucht werden sollen. Ich verweise in Betreff der Einzelheiten dieser Methode, namentlich auch der Anleitung zum Einsammeln des betreffenden Luftgemisches auf die „gasometrischen Methoden“ Bunsens [2]).

Pettenkofer hat ein Verfahren zur Bestimmung der CO^2 in der Luft bewohnter Räume gegeben, welches wegen der Leichtigkeit der Ausführung und wegen der Leichtigkeit, mit der die dazu nöthigen Apparate zu beschaffen sind, häufig benutzt wird.

Ich beschreibe dasselbe gleich mit den im Laufe der Zeit angebrachten Modif. Man lässt eine *trockene* Flasche von bekannter Capacität (etwa 5 bis 6 Liter) mit dem zu untersuchenden Luftgemenge füllen und später die CO^2 durch Schütteln mit einem genau gemessenen Volum Barytwasser von bekannter Concentration fortnehmen. Durch Rücktitriren des ungesättigt gebliebenen Aetzbaryts mittelst Oxalsäure findet man die Menge von CO^2, welche in der in Untersuchung gezogenen Luft vorhanden gewesen. Das Füllen der Flasche mit dem fraglichen Luftgemenge geschieht so, dass man an Ort und Stelle längere Zeit (mindestens 5 Minuten) mittelst eines Blasebalges, dessen Spitze durch ein bis auf den Boden der Flasche reichendes Glasrohr verlängert ist, Luft in dieselbe bläst, oder besser, dass man mittelst eines Aspirators eine Menge, welche dem 30fachen der in die Flasche gehenden Luftmenge entspricht, durch dieselbe saugt. Wenn man sicher ist, dass alle vorher vorhanden gewesene Luft durch das zu untersuchende Luftgemenge deplacirt worden, bringt man, je nachdem man mehr oder weniger CO^2 erwarten kann, 15—50 cc. der titrirten Barytlösung in die Flasche, verschliesst durch fest aufgebundene Kautschukplatten und schüttelt cc. ½ Stunde lang. Es wird dann in einem gemessenen Volum des durch Abstehen geklärten Barytwassers der noch vorhandene Aetzbaryt bestimmt. Die zu diesem Zwecke angewendete Barytlösung ist auf Normaloxalsäurelösung eingestellt, welche im Lit. 2,8636 Grm. Oxalsäure enthält; jeder cc. entspricht 1 Milligrm. Kohlensäure. Als beendet galt der Versuch, wenn auf Curcumapapier ein herausgenommener Tropfen der Flüssigkeit keinen bräunlichen Rand mehr entstehen liess [3]). Später versetzte man die Barytlösung

---

[1]) Ich habe hier solche Gemenge, in denen nicht zugleich noch andere Substanzen sind, welche durch die zu bezeichnenden Absorptionsmittel gebunden werden (Schwefelwasserstoff, Chlor etc.), im Auge.

[2]) Braunschweig, Vieweg zweite Aufl.

[3]) Die Oxalsäurelösung wird in Flaschen von etwa 100 cc. Capacität und im Dunkeln aufbewahrt; es muss das Titre sehr oft controlirt werden. Das Barytwasser muss aus möglichst reinem Aetzbaryt, der keine Spur Aetzkali oder Aetznatron enthalten darf, hergestellt werden. Die Barytlösungen bewahrt man in Flaschen auf, aus denen sie mit Saugpipetten resp. einem Heberrohre mit Quetschhahn abgezogen werden können, während die eintretende Luft durch mit Kalilauge befeuchteten Bimsstein streicht. Alle Kautschukgegenstände, die während des Versuches mit Baryt in Berührung kommen, müssen von Schwefel befreit und auf das Sorgfältigste gewaschen sein. Vergl. auch Lunge „Zur Frage von der Ventilation“. Zürich.

direct mit einigen Tropfen alkoholischer Lösung von rosolsaurem Kali oder — noch besser — von Phenolphtaleïn und erkannte den Eintritt der Acidität an dem Verschwinden der rothen resp. violetten Färbung. Auch bei Verwerthung dieses Resultates muss natürlich die Temperatur und der Barometerstand, welche während des Versuches herrschten, berücksichtigt werden. Anstatt des Barytwassers benutzt Ballo eine titrirte Mischung von Natronlauge mit Chlorbaryum, die auf $^1/_{10}$ Normaloxalsäure eingestellt ist (Indicator Phenolphtaleïn). Ueber eine Probe, bei welcher Kalkwasser und Phenolphtaleïn in Anwendung kommen, siehe Blockmann in der Ztschr. f. anal. Chem. B. 23, p. 323 (1884). Vergl. auch ib. B. 26 (1887), p. 592 u. Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 1887, p. 2129 und Jg. 1888, p. 103.

Kohlenoxyd und Leuchtgas.

§. **94. Vorkommen.** *Kohlenoxyd* ist eines der wichtigsten Produkte der unvollständigen Verbrennung der Kohle oder des in organischen Substanzen vorhandenen Kohlenstoffes (Bestandtheil des sogenannten Kohlendunstes mit cc. 0,3—0,5 % CO), der Hochofengase und der bei anderen metallurgischen Processen sich entwickelnden Gasarten, des Leuchtgases [1]), Wassergases, des Pulverdampfes, der Minengase (mit cc. 4 % CO), der Verbrennungsprodukte rauchlosen Pulvers und der Schiessbaumwolle (mit cc. 30 % CO) etc.

Auch das Kohlenoxyd muss als ein Gift bezeichnet werden, welches besonders leicht von den Lungen aus in den Körper aufgenommen wird und vom Blute aus wirkt. Thatsache ist, dass die (ihre Form bewahrenden) Blutkörperchen CO zu binden vermögen und dass CO aus dem Blute Sauerstoff frei macht [2]). Wenn demnach als eine der Todesursachen bei Kohlenoxydvergiftung die Entsauerstoffung des Blutes bezeichnet werden muss, so kann die damit zusammenhängende Störung in der Verbrennung dennoch nicht als alleinige Todesursache aufgefasst werden (vergl. hierüber Klebs a. a. O.). Wenigstens ein Theil des CO hält sich im Blute damit vergifteter Thiere.

§. **95. Verh. gegen Blut.** Beim Durchleiten von Sauerstoff oder atmosphärischer Luft durch Blut hat Eulenberg einen Theil des CO wieder in Freiheit gesetzt. Kühne [3]) bestritt diese Angabe

---

[1]) Ueber Vergiftung mit Leuchtgas siehe die gleichlautende Monographie Kirchhofer's. Herisau 1864. Wirkung von CO, Methan, Aethan siehe Lüssem im Jahresb. f. Ph. Jg. 1886, p. 433. Ibid. über Wassergas. Leuchtgas aus Steinkohlen enthält 5—12 %, das aus Holz mitunter bis 60 %, Wassergas (Ueberleiten von Wasserdampf über glühende Kohlen) bis cc. 30 % CO. Im Grubengas fand Poleck 1,87 % der aus den Kohlen hervorgegangenen Gasmischung an CO. Eine Verg. mit Wassergas s. Ch. Ctrbl. Jg. 1890, I, p. 915.

[2]) Ueber das Verhalten des Kohlenoxydes gegen Blut ist einzusehen Claude Bernard „Leçons sur les effets des subst. toxiques etc.“ Paris 1857, p. 174; ferner Lothar Meyer in Henle und Pfeufer's Zeitschrift für rat. Med. 1858, und Nawrocki in Fresenius Zeitschr. f. anal. Ch., Bd. I, p. 117. — Ueber die Symptome der Kohlenoxydvergift. vide Klebs im Arch. f. path. Anat., Bd. 32, p. 451 und Lelorrain in der Gaz. méd. de Strasbourg. Jg. 1868. Nr. 2.

[3]) Vergl. Arch. f. path. Anat., Bd. 34, p. 244; auch die Erwiderung Eulenberg's in d. Berliner klin. Wochenschr., 1866, No. 22.

Eulenberg's. Jedenfalls war dieselbe mit der bereits früher bekannt gewesenen Fähigkeit des CO Sauerstoff aus dem Blute zu deplaciren, nur zu vereinigen, falls man eine Massenwirkung annimmt. Wie Hüfner bewiesen, ist die Affinität des CO zum Hämoglobin 200 mal grösser als die des Luftsauerstoff. Der Umstand, dass wir in der Luft unserer Wohnräume bei den gewöhnlich noch angewendeten Heizvorrichtungen häufig mit kleinen Mengen von CO zu thun haben, durch welche wir nicht weiter belästigt werden, hat zu der Ansicht geführt, CO könne auf das Blut nicht (sagen wir lieber unter gewissen Voraussetzungen nicht) cumulativ wirken. Nach Versuchen, welche Vogel[1]) angestellt hat, gewinnt er den Eindruck, dass für die Schädlichkeit einer Luftmischung mit CO das Verhältniss zwischen Sauerstoff und CO maasgebend ist, derart, dass eine gewisse Menge Sauerstoff den Uebergang von CO ins Blut hindert. Vogel glaubt, dass ein Gehalt der Luft von 2,5 pro mille CO als Grenze der giftigen Wirkung anzusehen sei, unterschätzt dabei aber die Wirkung um ein Bedeutendes. Gruber[2]) erwartet die Giftigkeit eines Luftgemisches bei einem Gehalt von 0,2, sicher bei 0,5 pro mille Hempel ebenso bei höchstens 0,5 pro mille. Von Mischungen mit 1 % CO behauptet man, dass sie schnell tödtlich auf Menschen wirken.

Erkennung im Blute. Das Blut mit CO Vergifteter zeichnet sich durch hellrothe, mitunter fast rosa Farbe aus[3]). Am Schaume des mit CO behandelten Ochsenblutes beobachtete Hoppe-Seyler einen violetten, Eulenberg einen mehr zinnoberrothen Farbenton. Das Kohlenoxydblut bewahrt lange seine rothe Farbe.

1) Stark verdünntes Kohlenoxydblut zeigt im Spectrum 2 Absorptionsstreifen, welche denjenigen des sauerstoffhaltigen Blutes gleichen, aber nicht völlig mit diesen zusammenfallen (conf. d. Taf. sub III). Auf Zusatz von Schwefelammonium schwinden aber diese Streifen selbst innerhalb einiger Tage nicht[4]), während gewöhnliches Blut schon nach einigen Minuten nur noch den Streifen des reducirten Haemoglobins erkennen lässt. Auch in Methaemoglobin wird Kohlenoxydhaemoglobin viel schwerer als Oxyhaemoglobin umgewandelt, desshalb bleibt verdünntes Kohlenoxydblut auf Zusatz von einigen Tropfen einer Ferridcyankalium- oder verdünnten Chamaeleonlösung (0,025 % nach Anrep) auch nach 20 Minuten noch roth. Desgleichen erfolgt die Umwandlung des Kohlenoxydhaemoglobins in

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges., Jg. 10, p. 792 u. Jg. 11, p. 235 (1877 u. 1878). Dass aber eine chronische Vergiftung mit CO bei Fabrikarbeitern, Plätterinnen etc. vorkommt, ist nicht zu bezweifeln. Vergl. darüber Hirt a. a. O., Kobert (Intoxicat.).

[2]) Sitz.-Ber. der math. Kl. der Wiener Acad. d. W. Jg. 1881, p. 203.

[3]) Ch. Ctrbl. Jg. 1 (N. F.), p. 263, ferner Hünefeld „Blutproben vor Gericht und das Kohlenoxydblut", Leipzig, Veit & Co. 1875 und Veltkamp „Ueber Ausmittel. des Kohlenoxydes im Blute". Diss. Greifswald 1874.

[4]) Vergl. Zeitschr. f. anal. Chem., Jg. 3, p. 432 u. 439, sowie die früheren Mitth. Hoppe's über das Verhalten des Blutfarbstoffes in Virchow's Arch. für path. Anat., Bd. 23 u. 29, desgl. Stockes im Phil. Mag. 1864, p. 391 und Jäderholm im Nord. med. Arch. Jg. 1874.

Sulfmethaemoglobin durch gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser (cc. 10 cc. auf 2 Tropfen Blut), sehr langsam. Auch hier bleibt die Mischung roth, während normales Blut mit Schwefelwasserstoff in wenigen Minuten grünlich wird. Das Spectrum der Mischung von mit 50 Th. Wasser verdünnten Kohlenoxydblut zeigt nach Zusatz von $^1/_2$—$^3/_4$ Vol. Schwefelwasserstoffwasser die Bänder des Kohlenoxydhaemoglobins und Sulfmethaemoglobins (Salkowsky). (Vergl. die Taf. sub VI). Nach Eulenberg bleibt das optische Verhalten des Kohlen oxydblutes nachweisbar, auch wenn dieses ausgetrocknet und nach Wochen wieder aufgeweicht wird. Jäderholm bestätigt dies und constatirt, dass man Blut zum Zweck der Spectraluntersuchung aufbewahren kann, wenn man gl. Vol. kaltgesättigter Boraxlösung hinzusetzt. Ueber die Empfindlichkeit der spectrosk. Probe hat Veltkamp geschrieben. 1 Vol. Kohlenoxydblut und 10 Vol. normalen Blutes werden von ihm als äusserste Verdünnung angegeben, in welcher die Reaction erkennbar ist. Nach neueren Untersuchungen beobachtet man die Umwandlung in das Spectr. des red. Hämogl. noch, wenn nicht weniger als $^1/_4$ des Blutfarbstoffes mit CO gesättigt ist.

Kohlenoxydblut wird durch Zusatz von Cyankalium und 5 Minuten langes Erwärmen auf 39° nicht seiner Spectralreaction beraubt, während normales Blut unter ähnlichen Umständen die Absorptionsstreifen des Sauerstoffhaemoglobins verliert und an ihrer Stelle ein breites Absorptionsband (Cyanmethaemoglobin conf. Taf. sub V) erhält. Preyer bedient sich einer Mischung von 3—4 Tropfen des defibrinirten Blutes, 12 cc. Wasser und 5 cc. einer Cyankaliumlösung (1 : 2).

Da auch Hämochromogen mit CO sich roth färbt und dann das Spectrum des CO Blutes giebt, so zeigt letzteres auch dann noch seine charakteristischen Eigenthümlichkeiten, wenn bereits Fäulniss eingetreten ist[1]).

Neben der spectroskopischen Probe sind noch folgende *chemische Reactionen* zum Nachweis von CO empfohlen und einzelne derselben stehen der ersteren an Empfindlichkeit nicht nach.

2) Mischt man nach Zaleski 2 cc. Kohlenoxydblut mit ebensoviel Wasser und 3 Tropfen einer zu $^1/_3$ gesättigten Kupfervitriollösung, so erhält man einen ziegelrothen Bodensatz.

3) Beim Erwärmen im Wasserbade giebt Kohlenoxydblut ein ziegelrothes, gewöhnliches Blut ein graubraunes Coagulum. Defibrinirtes Kohlenoxydblut mit doppeltem Volum Aetznatronlauge von 1,3 sp. Gew. versetzt, giebt eine rothe, geronnene Masse, in dünnen Schichten mennig- bis zinnoberroth. Gewöhnliches Blut liefert schwarze schleimige Masse, die in dünnen Schichten grünbraun gefärbt ist. Auch nach Verdünnung des Blutes mit 20 Th. Wasser giebt CO Blut anfangs weissliche Trübung, dann hellrothe Färbung, wenn man gl. Vol. Natronlauge (1,34 spec. Gew.) zumischt. Die ersterwähnte Natron-Mischung des Kohlenoxydblutes wird, nach

---

[1]) Vergl. Szigeti in d. Med. chir. Rundschau Jg. 1893, p. 469.

Eulenberg, auf Zusatz von Chlorcalcium carminroth[1]) (Mischung aus gewöhnlichem Blute, auch aus dem Blute von mit Blausäure vergifteten Thieren schmutzigbraun); Chlorammonium, Chlornatrium, Chlorbaryum, Chlorblei und Zinnchlorür färben die Mischung des Kohlenoxydblutes mit Natronlauge hellroth (die des reinen Blutes dunkelroth), Sublimat pfirsichroth (die des gewöhnlichen Blutes schmutzigroth).

4) Mischt man zu 10 cc. des mit 50 Th. Wasser verdünnten Blutes 0,2 cc. stark gelb gefärbten Schwefelammoniums, und dann 0,2—0,3 cc. 30 %tige Essigsäure, so nimmt das (schwach sauer reagirende) Kohlenoxydblut eine schön rosa, normales Bl. grüngraue Färbung an. Ersteres scheidet innerhalb 24 Stunden rothe Flöckchen aus. Bei spectrosk. Prüfung beobachtet man bei Kohlenoxydblut dessen Spectrum und daneben das des Sulfmethamoglobins (conf. Taf. sub IV), bei norm. Blut Sulfmethamoglobin und reducirt. Haemoglobin [2]). In Mischungen mit norm. Bl. 1 : 5, ja 1 : 7 soll die Reaction noch erkennbar sein.

5) Bleiessig (4—5 Vol.) mischt sich mit dem Kohlenoxydblut (1 Vol.) nach cc. 1 Min. langem Schütteln nach Rubner zu lange anhaltender, schön rother, (norm.) Bl. zu bräunlicher, dann chocoladen- bis grün-brauner Mischung.

6) Nach Wetzel sind auch die im Kohlenoxydblut entstehenden Coagula mit Tannin (Blutmischung mit 4 Vol. Wasser mit der dreifachen Menge 1 %tiger Tanninlösung) und mit Ferrocyankalium und Essigsäure (10 cc. Blut, 15 cc. 20 %tige Lös. von Ferrocyankalium, 2 cc. 30 %tige Essigsäure) hellroth gefärbt und von den schwarzen oder graubraunen Coagulum des normalen Blutes leicht zu unterscheiden [3]).

7) Weiter bleibt CO Blut, welches mit einigen Tropfen Kalilauge alkalisch gemacht wurde, nach Zusatz von etwas Pyrogallolösung roth (normales wird braun [4]).

Anstatt eines *Corpus delicti* lege man dem Richter eine Photographie des CO Blut Spectrums und daneben eine solche des gew. Blutes vor.

§. 96. Zum weiteren Nachweis und zur **quantitativen Bestimmung** im Blute empfiehlt Fodor, das Blut in einen kleinen Kolben zu bringen, durch dessen zweimal durchbohrten Kork zwei Glasröhren gehen. Die eine derselben geht bis auf den Boden und dient zum Einleiten von (durch Palladiumchlorürlösung gewaschener) Luft; die zweite bringt die wieder austretende Luft zunächst zu einer mit Bleiacetatlösung beschickten Waschflasche, aus der ersteren in eine zweite mit verdünnter Schwefelsäure ver-

---

[1]) Am besten 1 Vol. Kohlenoxydblut, 2 Vol. der Natronlösung (von 1,3) und 2½ Vol. Chlorcalciumlösung (1 : 3). Vergl. auch Salkowsky Ztschr. f. anal. Ch. B. 27, p. 541 (1888).

[2]) Katajama Arch. f. pathol. Anat. B. 114, p. 53 und Ztschr. f. anal. Ch. B. 28, p. 390 s. p. 758 (1889), Mittenzweig in d. Ztschr. f. Med. Jg. 1893, p. 209.

[3]) Ztschr. f. anal. Ch. B. 29, p. 244 (1890).

[4]) Vergl. Landois Deutsch. Med. Ztg. Jg. 1893, p. 256.

sehene Waschflasche und endlich in 2 mit möglichst säurefreier Palladiumchlorürlösung beschickte U-Röhrchen. Der Kolben wird $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde (Gruber 3—4 Stunden) lang im Wasserbade auf 90—95° erwärmt, während man unter häufigem Umschütteln langsam einen Luftstrom hindurchgehen lässt. Nachdem so das CO aus dem Blute ausgetrieben und in die Palladiumlösung geführt worden ist, wird das ausgeschiedene Palladium gesammelt, in Königswasser gelöst und in bekannter Weise mit Jodkaliumsolution titrirt (1,486 Grm. KJ pro 1 Lit.). Jeder dabei verbrauchte cc. Jodkaliumlösung entspricht 0,1 cc. CO [1]). Gruber giebt an, dass durch diese Probe CO noch in Verdünnung mit Blut von 1 : 20000 nachgewiesen werden kann, wenn das Blut frisch ist. Aelterem Kohlenoxydblut soll man nach Gaglio einen Zusatz von Kali machen.

§. **97.** Die **Reaction** des CO auf Palladiumchlorürlösung soll auch benutzt werden, dasselbe in **Luftgemengen nachzuweisen.** Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure bringen den schwarzen Niederschlag nicht hervor. Ammoniak und Schwefelwasserstoff sind durch verdünnte Schwefelsäure resp. Bleizuckerlösung vorher zu beseitigen. Wasserstoff und einige Kohlenwasserstoffe des Leuchtgases reduciren zwar ebenfalls bei längerem Durchleiten die Palladiumchlorürlösung, aber die Wirkung ist weit langsamer als beim CO. Hünefeldt fand, dass man das Palladsalz völlig säurefrei und in verdünnter Lösung anwenden müsse. Dann bringe es noch $^1/_2$ Vol. CO in 100 Vol. Luft zum Nachweis. Will man *quantitativ* bestimmen, so verfahre man nach §. 96. Auch ammoniakalische Kupferchlorürlösung absorbirt CO an der Luft und giebt dasselbe später an verd. Palladiumchlorürlösung ab.

Leitet man nach Berthelot CO haltige Luft in ammoniakal. Silberlösung, so bewirkt es Reduction.

De la Harpe und Reverdin [2]) leiten die filtrirte Luft auf den Boden eines mit etwas Jodsäure beschickten Kolbens, welcher im Oelbade auf 150° erwärmt wird. Kohlenoxyd wird zu CO^2 oxydirt, indem Jod frei wird. Dieses wird in Stärkekleister aufgefangen und an der Blaufärbung erkannt. (Reducirende Gase wie H^2S etc. sind zuvor aus der Luft zu entfernen). 9 Lit. Luft mit 1—2 Hunderttausendstel CO gaben nach 20 Minuten sehr deutliche Reaction.

Ein gutes Mittel der Erkennung von CO hat man weiter im Blut von Säugethieren. Man kann das zu untersuchende Luftgemenge in Ballons bringen und hier mit einigen cc. Blut resp. Mischungen desselben mit 2 Vol. gesättigter wässriger Boraxlösung, oder auch sehr verdünnten Wassermischungen [3]) des Blutes schütteln, um dann später den spectroskopischen, resp. den Versuch mit Schwefelammonium oder Kaliumhypermanganat auszuführen (§. 95). Enthält die Luft saure Verbrennungsproducte, so leitet man erstere zunächst über gelöschten Kalk [4]).

Andererseits kann man auch in die zu untersuchende Luft ein kleines Säugethier — etwa eine Maus — bringen und nach Eintritt von Vergiftungserscheinungen das Blut desselben prüfen. Hempel bringt in zwei

---

[1]) Deutsche Viertjschr. f. öff. Gesundheitspflege Jg. 1881, B. 12, p. 377.

[2]) Chem. Ztg. B. 12, p. 1726.

[3]) Die gerade noch in etwa 1 cm. dicker Schicht ein gutes Spectrum geben.

[4]) Das Blut soll gleich nach dem Schütteln untersucht werden, namentlich wenn man das CO auch noch wieder durch Erwärmen austreiben und in Palladiumlösung leiten will (Gruber, Gaglio. Vergl. Ztschr. f. anal. Chem. Jg. 1887, p. 669), ferner Wolff in Corr. Bl. anal. Chemik. Jg. 1880. W. hat einen besonderen Apparat construirt, bei welchem das mit Wasser gewaschene Luftgemenge durch Glaspulver, befeuchtet mit auf $^1/_{40}$ verdünntem Blut, streichen soll. S. ferner Bertin, Sans und Moitessier im Chem. Ctrbl. Jg. 1892, I, p. 237.

gleichgrosse Glastrichter, welche mit den grössten Durchmessern gegeneinander stossen und durch einen Kautschukring verbunden werden. Durch diesen Apparat leitet er innerhalb einer Stunde cc. 5—10 Lit. des zu untersuchenden Gasgemenges. Er kam zu der Ueberzeugung, dass so noch CO bis zu einer Verdünnung von 0,5 pro mille sicher erkannt werden kann.

§. 98. Was das **Leuchtgas** anbetrifft, so sind ja allerdings in ihm Bestandtheile (CH^4, C^2H^4, C^2H^2 etc.) vorhanden, welche nicht wirkungslos, aber doch konnten bisher in ihm andere so stark oder stärker wirkende Bestandtheile wie CO nicht nachgewiesen werden. Für gewöhnlich macht sich das Leuchtgas durch seinen starken Geruch bemerkbar, wenn aber dasselbe eine Zeitlang mit humösen Erdmischungen in Berührung war und dann etwa durch Bodenaspiration in Wohnräume etc. eingezogen wird, so kann es geruchlos sein[1]).

Kohlenoxychlorid (Phosgengas) soll nach Thümmel ähnlich dem CO, aber ausserdem auf die Schleimhäute reizend wirken. Ueber die Giftigkeit des (spectroskopisch im Blute nicht nachweisbaren) **Acetylengases**, welches häufiger dem Leuchtgas beigemengt ist, vergl. Brociner „Sur la toxité de l'acétylène" Paris 1887.

Schwefelwasserstoff.

§. **99. Wirkung etc.** Schwefelwasserstoff[2]) kann hier ebenfalls als eine Substanz genannt werden, die, als Beimengung der atmosph. Luft eingeathmet, auf Menschen und Thiere höchst nachtheilig wirkt. In Betreff des Vorkommens braucht hier nur an den Schwefelwasserstoffgehalt der bei Fäulniss organischer Stoffe entstehenden Gase (Cloaken)[3]), der von Thieren exhalirten und der bei manchen technischen Processen auftretenden Producte hingewiesen zu werden (Schwefelwasserstoff im rohen Leuchtgase etc. Darmfäulniss-Autointoxication durch den dabei entstehenden H^2S). Nach Versuchen von Lehmann (a. a. O.) wird der einer Luft zu 0,15—0,2 pro mille beigemengte H^2S bei kurzer Inhalation durch Menschen fast völlig absorbirt (Ausscheid. cc. 1 %, bei höherem Gehalt der Luft d. h. 0,4—0,5 wurden cc. 3—5 % exhalirt. Aehnlich der durch Inhalation von H^2S bedingten ist die Intoxication durch in den Magen eingeführtes Schwefelwasserstoffwasser und *lösliche Sulfurete* (Schwefelleber, Flemming'sche Lösung etc.). Recht bedeutende Mengen des in den Körper gebrachten oder dort entstandenen H^2S verlassen denselben mit der Expirations- und Respirationsluft, den Darmgasen und dem (übrigens auch aus anderen Gründen mitunter an H^2S reichen) Harn.

§. **100.** Auch bei Vergiftungen mit Schwefelwasserstoff scheint eine besondere **Reaction auf das Blut** ausgeübt zu werden. Man

---

[1]) Ueber Vergiftung mit Leuchtgas und Kohlenoxyd vergl. auch Poleck u. Biefel in d. Ztschr. f. Biologie B. 16, p. 279 (1880).

[2]) Ueber Schwefelwasserstoffvergiftung siehe Brouardel et Loye An. des scienc. 1885, V. 101, p. 401 und Journ. de Pharm. et de Chim. Jg. 1885. Lewin Arch. f. path. Anat. B. 74 (1878), Belky a. a. O., Menegazzi Mitth. d. chem. pharm. Inst. in Padua Jg. 1892, 93, Urchinsky Ch. Ctrbl. Jg. 1892, II, p. 800.

[3]) Die Vergiftung mit *Cloakengas*, über die wir leider immer noch so wenig unterrichtet sind, ist übrigens nicht nur durch den H^2S desselben bedingt.

fand das letztere nach dem Tode dunkelroth bis schwarzblau gefärbt, die Blutkörperchen eckig zerrissen. Beim Verdünnen mit Wasser (50—75 Theilen) wurde ein solches Blut schwarzgrün. Auch die Farbe mancher Organe mit H^2S Vergifteter soll dunkler als gewöhnlich sein. Bei spectroskopischer Prüfung des mit 60—80 Theilen Wasser verdünnten Schwefelwasserstoffblutes [1]) sah Eulenberg neben den beiden Absorptionsstreifen des Oxyhämoglobins den des Sulfmethaemoglobin (Taf. sub VI). Bei der Diagnose einer Schwefelwasserstoffvergiftung kann dies nicht immer ausgenutzt werden. Wo der Tod schnell eintrat, fehlt die Spectralreaction; bei den Leichen durch *Cloakengas* Vergifteter soll sie nach einiger Zeit eintreten. Bider hat das bez. Absorptionsband (632—620) bei seinen Versuchen schon vor Schwund der Absorpt.-Streifen des Oxyhaemogl. eintreten sehen und beobachtet, dass wenn letztere aufgehoben waren, sie durch Schütteln mit Luft nicht wieder erlangt werden konnten [2]). Nach den Untersuchungen von Belky ist inhalirter Schwefelwasserstoff insofern ein starkes Gift, als er das Oxyhaemoglobin des Blutes vehement reducirt und selbst dabei oxydirt wird. Belky bestreitet aber, dass es sich unter diesen Umständen mit dem Blutfarbstoff verbindet. Desshalb würde das reducirte Blut auch in Berührung mit Luft wieder oxyhaemoglobinhaltig werden. Man wird sich hier erinnern müssen, dass schon kleine Mengen H^2S sehr giftig wirken, dass aber frisches Blut ausserhalb des Körpers erst durch grosse Mengen reinen H^2S derart verändert wird, dass der Streifen des Sulfmethaemoglobins auftritt [3]).

§. **101.** Ein directer **Nachweis** des im Blute vorhandenen Schwefelwasserstoffes könnte nur unmittelbar nach dem Tode versucht werden, weil später durch eingetretene Fäulniss H^2S gebildet wird. Man müsste das Gift etwa durch eingeleiteten Stickstoff zu deplaciren und das Gas durch eine mit Salzsäure angesäuerte wässrige Lösung von arseniger Säure, oder durch die Lösung eines Kadmiumsalzes absorbiren. In beiden Fällen müssten gelbe Niederschläge entstehen, aber selbst wenn Schwefelwasserstoff abgeschieden wäre, würde das wenig Werth haben. Aehnlich würde man im Magen die Sulfurete des Kalium etc. aufsuchen (§. 623).

§. **102. Erkennung in Luftgemischen.** Schon wenn in einem Luftgemische nur sehr geringe Beimengungen von H^2S vorkommen, zeigt dasselbe den charakteristischen Geruch dieser Substanz. Blanke Kupfer- und Silberplatten überkleiden sich in solcher Luft schnell mit einer braunschwarzen Schicht von Schwefelmetall. Mit einer Bleizuckerlösung getränktes Papier wird in derselben braunschwarz, desgl. Gypskugeln, denen ein Zusatz von Bleiphosphat gemacht ist; Papier, mit einer salzsauren Lösung von arseniger Säure oder einer Lösung von Kadmiumsulfat getränkt, wird gelb; ein mit einer am-

---

[1]) D. h. Blut, welches ausserhalb des Körpers mit Schwefelwasserstoff behandelt war. Neuere Beobachtungen veröffentlichte Araki Ztschr. f. phys. Chem. B. 14, p. 405 (1889).

[2]) Bei Einw. von *Selenwasserstoff* sah B. das Band in Roth nicht.

[3]) Arch. f. path. Anat. B. 106, p. 148 (1886), s. ferner Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 1887, Ref. p. 595.

moniakalischen Lösung von Nitroprussidnatrium getränkter Papierstreif färbt sich violettblau. Leitet man die fragliche Luft mittelst einer Aspiratorvorrichtung durch Gläser, welche mit den ebengenannten Lösungen gefüllt sind, so entstehen, wenigstens in den Lösungen des Bleizuckers, der arsenigen Säure und des Kadmiumsulfates, Niederschläge, welche die bereits genannten Färbungen besitzen. Recht scharf ist auch die Caro-Fischer'sche Reaction. Lösungen von H^2S färben sich nach Zusatz von $^1/_{50}$ Vol. rauchender HCl, einigen Milligrm. p-Amidodimethylanilinsulfat und 1—2 Tropfen verd. Lös. von Fe^2Cl^6 nach einiger Zeit blau (0,00009—0,0000182 H^2S im Lit. erkennbar — Fischer). Auch zur Untersuchung von Harn wird diese Methode von Boneko empfohlen.

§. **103.** Zur **quantitativen Bestimmung** des in Luftgemengen vorhandenen Schwefelwasserstoffs soll man 2—5 Lit. von der zu untersuchenden Luft durch 2 mit einander verbundene Absorptionsröhren, in denen je 20 cc. verdünnter reiner Aetznatronlauge[1]) (1 : 6) vorhanden sind, saugen. Nachdem die nöthige Menge durch den Apparat gegangen, wird der Inhalt der beiden Kochfläschchen mit genau gemessenen Quantitäten einer Lösung von arsenigsaurem Natron (4,95 Grm. As^2O^3, 20—25 Grm. krystallisirtes kohlensaures Natron auf 1 Liter) versetzt (10—20 cc.) und dann mit Salzsäure schwach übersättigt. Es entsteht, ein Niederschlag von Schwefelarsen, den man, nachdem man auf das 10fache der angewendeten Natronlösung mit destillirtem Wasser verdünnt hat, abfiltrirt. Vom Filtrate misst man 100 cc. ab, in denen man die unzersetzt gebliebene arsenige Säure, nachdem man die freie Säure durch reines saures kohlensaures Natron gesättigt und einige Tropfen Stärkekleister zugesetzt, mit Jodlösung (12,7 Grm. J, 18 Grm. Jodkalium auf 1 Liter) zurücktitrirt. Jeder cc. der Jodlösung entspricht einem cc. der ursprünglich angewendeten Lösung des arsenigsauren Natrons. Jeder cc. der letzteren ist gleich 0,0025 Grm. H^2S. Bei 760 mm. Barometerstand und 0° würde 1 Lit. Schwefelwasserstoff 1,53 Grm. entsprechen.

§. **104.** An dieser Stelle mögen noch einige Worte über das **Kohlenoxysulfid** eingeschaltet werden, welches nach den Versuchen von Schwalbe[2]) sowohl nach Aufnahme durch die Respirationsorgane, als auch den Verdauungstractus, die Lymphgefässe und die Haut Melanämie und Melanose erzeugen soll. S. hat auf die Aehnlichkeit dieser Intoxication mit der Malariainfection aufmerksam gemacht, auch behauptet, dass Kohlenoxysulfid in Malariagegenden vom Erdboden entwickelt werde. Dass es sich in den Gasen einiger Mineralquellen finde, hat Thann angegeben. Kohlenoxysulfid bildet ein farbloses Gas, riecht nach Schwefelwasserstoff und zugleich etwas aromatisch. Es wird von Kupfersulfatlösung nicht zersetzt, fällt aber Baryt und im Filtrate giebt dann Nitroprussidnatrium die violettblaue Färbung lösl. Sulfurete.

Schweflige Säure.

§. **105. Vorkommen.** Auch diese Substanz ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig und auch sie kann als Beimengung der atmosphärischen Luft, welcher sie durch mancherlei technische Processe (Rösten von Schwefelmetallen, Silber-Goldscheidung, Desinfection, Sulfitcellulose, Bleichen, Schwefeln der Weinfässer etc.)

---

[1]) Lehrb. d. Titrirmethode.

[2]) Arch. f. path. Anat. B. 105, p. 486 (1886), vergl. auch Klason Ztschr. f. pr. Chem. B. 36, p. 64 (1887) und Chem. Ztg. Jg. 1890 No. 24.

mitgetheilt wird, vorkommen. Auch bei der SO^2 sind Vergiftungen in Folge geschehener Inhalation zu befürchten, und es ist in solchen Fällen zu berücksichtigen, dass eine Gewöhnung an das Gas möglich und dass desshalb Arbeiter, welche in Fabriken häufiger der Einwirkung ausgesetzt sind, weit grössere Dosen der SO^2 vertragen, wie Personen, die zum ersten Male einer SO^2 haltenden Luft ausgesetzt sind. Lehmann beobachtete in einer Fabrik für Sulfitcellulose, dass auf die gesund aussehenden Arbeiter Beimengungen von 0,03—0,04 pro mille zur Luft etwa denselben Einfluss ausübten, wie auf dessen Ungewöhnte 0,01—0,02 [1]). Aber auch die wässrige Lösung, einzelne ihrer Salze etc. können, in den Darmtractus gebracht, nachtheilige Folgen herbeiführen. Ueber die Wirkungen *neutraler Sulfite* siehe namentlich Pfeiffer im Arch. f. exp. Pathol. B. 27, p. 261. Neben der acuten kann übrigens auch eine chronische Vergiftung durch SO^2 berücksichtigt werden und zwar nicht nur durch Luftmischungen, sondern durch Nahrungs- und Genussmittel mit geringem Gehalt an derselben. Bier und Wein enthalten so häufig schweflige Säure, dass man bemüht war, die Grenze des Zulässigen festzustellen. Man giebt sie für Bier zu 10 Millgrm., für Wein zu 50 Millgrm. pro Lit. an. Auch für Conserven macht Brandt [2]) auf ein Gehalt von SO^2 aufmerksam; in Spargelconserven fand er 0,157 % SO^2. Aehnliche Erfahrungen der Untersuchungsanstalt in München veröffentlichte Sendtner. Er fand in Conserven des Jahres 1890 (selbst solchen die in Blechdosen verpackt waren) reichlich SO^2, und zwar so, dass der grösste Theil derselben im festen Theil der Conserve aufgespeichert war [3]).

§. **106.** Die nächste **Wirkung** der schwefligen Säure, wenn diese eingeathmet worden, erstreckt sich auf die Respirationsorgane, die man nach dem Tode stark verändert vorfindet, wie bei Einw. starker Mineralsäuren. Dazu gesellt sich eine Wirkung auf das Blut, das nach dem Tode schmutzig braunroth gefärbt ist. Die Blutkörperchen sollen nicht verändert (vergl. Eulenberg) sein. Schweflige Säure wirkt z. Th. durch ihre Verwandtschaft zum Sauerstoff im Blute schädlich, dessen Acidität sie erhöht, indem sie allmählig das Oxyhämoglobin zersetzt. Bider beobachtete bei spectr. Untersuchung Schwinden des Oxyh. Spectr., Auftreten eines verwaschenen Bandes an seiner Stelle und eines zweiten Bandes in Roth (667—638 — ob Hämatin?).

§. **107.** Eigensch. Schweflige Säure ist farblos, gasförmig, von charakteristisch stechendem Geruch und saurer Reaction auf Lackmus. In Wasser und Alkohol ist sie leicht löslich. Sie wird durch Sauerstoff langsam zu Schwefelsäure oxydirt. Bleihyperoxyd bildet mit SO^2 schwefelsaures Blei, was bei der quantitativen Bestimmung in Luftgemengen benutzt wird. SO^2 ist eines der kräftigsten Reductionsmittel, welches wir besitzen.

---

[1]) Arch. f. Hyg. B. 18, p. 180.

[2]) Ztschr. f. anal. Chem. B. 29, p. 90 (1890). In Wein und Bier haben Kämmerer und Herz übrigens weit mehr SO^2 gefunden (Weisswein 43, Rothwein 36, Süsswein 17, Bier 89 Milligrm. pro Lit.

[3]) Arch. f. Hyg. B. 17, p. 429 (1893).

Sie reducirt Quecksilberchlorid in verdünnter warmer Lösung zu Chlorür, Salze des Eisenoxydes zu Oxydulsalzen, Chromsäure zu Oxydsalz.

§. **108.** In einem **Luftgemenge** [1]) welches SO^2 enthält, färbt sich ein mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul befeuchteter Papierstreif schwarz. Diese Probe kann aber nur dann benutzt werden, wenn weder Ammoniak noch Schwefelwasserstoff anwesend. Auf viele organische Stoffe wirkt schweflige Säure bleichend (Fernambuk). Metallisches Kupfer überzieht sich in wässriger Lösung der schwefligen Säure mit einer schwarzen Schicht von Schwefelkupfer (vergl. §. 437, V). Eine Lösung von jodsaurem Kali und Amylum wird gebläuet. Mit sehr verdünnten [2]) Jodlösungen zersetzt sie sich unter Entstehung von Schwefelsäure und Jodwasserstoff, so dass die Jodlösung durch Stärkekleister nicht mehr gebläuet wird. Man verwerthet diese Reaction bei *quantitativer Bestimmung* namentlich der in wässriger Lösung vorhandenen Säure. 1 cc. der §. 103 beschriebenen Jodlösung entspricht 0,0032 Grm. SO^2.

§. **109.** Von den **Salzen** der schwefligen Säure werden einzelne in der Medicin benutzt. Diejenigen mit K, Na, NH^4 sind in Wasser leicht, die mit Mg, Zn, Fe, Ca und Ba schwerer löslich. Saures Calciumsulfit wird vielfach zum Desinficiren in Brauereien etc. gebraucht. Die Lösungen der schwefligsaur. Salze, auch Bier und Wein, wenn sie SO^2 enthalten, entwickeln mit Salzsäure den Geruch der SO^2, mit Zink und Salzsäure behandelt, Schwefelwasserstoff, ebenso mit Salzsäure und Zinnchlorür. Chlorbaryum fällt aus den neutralen Lösungen der schwefligsauren Salze weissen, in Salzsäure löslichen Niederschlag.

Will man im *Bier* oder *Wein* etc. SO^2 bestimmen, so destillire man unter Zusatz von etwas Phosphorsäure und leite das SO^2-Gas in $^1/_{10}$ Normaljodlösung (Rücktitriren mit Natriumthiosulfat).

Oxyde des Stickstoffs.

§. **110. Stickoxyd** und die durch Oxydation desselben an der Luft entstehende **Untersalpetersäure** haben ebenfalls, eingeathmet, Anlass zu Vergiftungen, selbst mit letalem Ausgang, gegeben. Auch hier handelt es sich vorzugsweise zunächst um Wirkungen auf die Respirationsorgane: Husten, Stickanfälle mit und ohne Auswurf. Letzterer ist mitunter von gelber Farbe beobachtet; vielleicht, dass man in ihm bei chemischer Untersuchung eine Oxydationsstufe des Stickstoffs darthun könnte [3]).

---

[1]) Dem Gerichtschemiker interessirt die SO^2 namentlich auch als eine der Pflanzenwelt sehr schädliche Substanz. Häufig kommen Processe gegen Fabriken vor, bei welchen Ansprüche auf Entschädigung für den Schaden erhoben werden, den die von der Fabrik der Luft mitgetheilte SO^2 Bäumen etc. verursacht hat. Eine eingehende Studie über diesen Gegenstand haben Schroeder und Reuss im Jahre 1883 unter dem Titel „Die Beschädigung der Vegetation durch Rauch und Hüttenrauchschaden" veröffentlicht. Siehe ferner Just und Bleine in den Landw. Versuchsstat. Jg. 1889 H. 2 ff.

[2]) Concentrirte Lösungen wirken nicht in dieser Weise auf einander. Die zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffs benutzte Jodlösung (§. 103) ist auch zu diesem Experiment geeignet. Die Lösung der schwefligen Säure darf in 100 cc. höchstens 0,04 Grm. enthalten.

[3]) Vergl. Schmieden Klin. Ctrbl. Jg. 1892, p. 209, Kobert „Intoxicat." und Ludwig (Emig) Sitz.-Ber. d. Wiener Akad. d. W. Jg. 1892.

Bei Thieren, welche Belky (a. a. O.) Stickoxyd einathmen liess, fand er, dass das Oxyhaemoglobin im Blute rasch reducirt werde, aber die Fähigkeit Sauerstoff aufzunehmen nicht verliere, dass sich also keine Stickoxydverbindung des Haemoglobins, welche extra Corpus nach Hermann möglich, bilde. Auch Bider sah nur eine Abschwächung der Spectralbanden des Oxyhaemoglobins. Humphry fand das mit Stickoxyd behandelte Blut purpurroth, Wintschgau behauptet, dass es seinen Dichroismus verliere. Das ist in der That beim *extravasculär* mit Stickoxyd behandelten Blute so, wird aber zum Nachweis der Vergiftung, bei welcher das giftige Gas intravasculär wirkte, nicht verwendbar sein.

Das Stickoxyd ist an sich farblos; wenn es an die Luft kommt, wird es roth und in Untersalpetersäure umgewandelt. Letztere ist irrespirabel, röthet feuchtes Lackmus- und bläuet Jodkaliumkleisterpapier. Ueber **salpetrige Säure** vergl. §. 55.

Den genannten Körpern ähnlich würden die **Chloruntersalpersäure** und verwandte Verbindungen wirken, die sich bei Behandlung von oxydirbaren Stoffen mit Königswasser entwickeln.

Stickoxydul verursacht nach Belky Asphyxie, weil es den Sauerstoff nicht ersetzen kann. Es scheine im Körper nicht zerlegt zu werden, wirke insofern wie Stickstoff und andere indifferente Gase bei der Athmung. Das Spectrum des Blutfarbst. wird nach Bider durch N^2O nicht geändert, und es wird nach den meisten Autoren N^2O im Körper nicht zerlegt (vergl. Rühl „Mat. z. Monogr. des N^2O“ Halle 1881, Binz Wiener med. Blätter 1884, Kobert „Intoxicat.“).

Cyan und giftige Verbindungen desselben.

§. **111. Vorkommen etc.** Das *Cyan* ist als ein gasförmiger Körper, der für den Laien ziemlich schwierig zu erlangen ist und dessen wässrige und alkoholische Lösungen sich nicht für praktische Verwendung eignen, bisher noch nicht zu Vergiftungen von Menschen benutzt worden. Man muss indessen zugeben, dass es in Hochofengasen etc. vorkommen kann und dass schon sehr geringe Mengen ausreichen würden, einen Menschen zu tödten. Auf Blut wirkend, scheint Cy erst nach Umwandlung in Blausäure spectroskopische Veränderungen zu bewirken (Bider).

Wichtiger sind für uns die *Wasserstoffverbindung des Cyans* (Blausäure) und einzelne *Salze*, die entweder an sich in Wasser löslich sind (*Cyankalium, Cyanquecksilber*), oder die durch verdünnte Säuren in der Art zersetzt werden, dass dabei Blausäure frei wird [1]) (*Cyanzink*). Alle diese Verbindungen theilen im Wesentlichen die Wirkungen der Blausäure, mit Ausnahme des Quecksilbercyanides in welchem die Wirkungen des Metalles vorherrschen. Einzelne

---

[1]) Ueber Cyan siehe Benv. Bunge „Wirk. des Cyans auf d. Organism.“ Diss. Dorpat 1880, Cyankaliumvergiftungen ist einzusehen die gleichnam. Dissert. Ose's. Leipzig 1866. Cyanquecksilber vide Tolmatscheff in den Med. chem. Untersuch. H. 2, p. 285.

Doppelverbindungen des Cyans, z. B. das *gelbe und rothe Blutlaugensalz* und das *Ferrocyanzink* kommen als Gifte weniger in Betracht.

Die *Cyanwasserstoffsäure* wird mitunter in 1—2 %tiger wässriger Lösung in der Medicin angewendet; sie ist ferner ein Bestandtheil des *Bittermandelwassers* (mit etwa 0,1 % HCy) und des *Kirschlorbeerwassers* (mit 0,07—0,1 %). In sehr geringer Menge kommt Blausäure im *Kirschwasser*, im *Aqua Amygdalarum diluta* und *Aqua Pruni Padi* vor. Die hier genannten Medicamente werden sämmtlich aus Amygdalin- oder Laurocerasinhaltigen Pflanzentheilen, die in die Familie der Amygdaleae oder Pomaceen gehören, dargestellt. *Amygdalin* und *Laurocerasin* werden unter Einfluss von Fermenten (Emulsin etc.) oder verdünnten Säuren zu Blausäure, Bittermandelöl und Zucker gespalten werden. Da die betreffenden Pflanzentheile fast alle auch zugleich das bezeichnete Ferment enthalten, so müssen auch sie hier als Quellen bezeichnet werden, aus denen die bei einer forensisch chemischen Analyse aufgefundene Blausäure hervorgegangen sein kann [1]). Vergiftungen durch *bittere Mandeln* sind zur Beobachtung gekommen, deren Symptome sich mit denen der Blausäurevergiftung übrigens nicht völlig decken. Es würden ferner Speisen, Confituren u. dergl., die mit vielen bittern Mandeln bereitet worden, ebenso Liqueure, denen mit Hilfe von bittern Mandeln [2]) oder andern amygdalinhaltigen Stoffen, wie z. B. Kirschkernen (Basler Kirschwasser), Zwetschenkernen (Zwetschenwasser), Pfirsichkernen (Persico), den Früchten der Marascakirsche (Marasquino) ein gewisser Geschmack gegeben worden, zu berücksichtigen sein.

Als eine sehr ergiebige Quelle von Blausäure muss die Wurzel der *Jatropha Manihot* genannt werden. Wird die frische Wurzel dieser, in Brasilien wachsenden, Pflanze mit Wasser zerrieben um Stärkemehl zu gewinnen, so entsteht Blausäure, die auf die Arbeiter in nachtheiliger Weise wirken könnte. Das getrocknete Manihot-Stärkemehl ist unschädlich.

Auch das reine *Amygdalin* ist in der Medicin angewendet worden in der Absicht, in einer bekannten Menge desselben dem Patienten ein bestimmtes Quantum von Blausäure zu reichen. Eine Untersuchung von Erbrochenem und Mageninhalt auf unzersetzt gebliebenes Amygdalin und Laurocerasin wird wenig Aussicht auf Erfolg bieten. Sie sind zwar in warmem Alkohol löslich, aber sie können der nach Abdestilliren des Alkohols bleibenden wässrigen Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Petroleumäther, Benzol, Chloroform, Amylalkohol etc. nur theilweise entzogen werden. Die Rückstände dieser Ausschüttelungen werden zwar mit conc. Schwefelsäure röthlich, aber nicht so schön roth wie reines Amygdalin und Laurocerasin (§. 411, Anm.).

Giftmorde durch Blausäure kommen vor, trotzdem der starke Geruch der dieselbe enthaltenden Mischungen schon vor dem Ge-

---

[1]) Eine Zusammenstellung HCy liefernder Pflanzen vergl. Kobert „Intoxicat" p. 510 ff. Ueber Verhalten des Amygdalins im Thierkörper vergl. Anm. zu §. 411.

[2]) Beimengungen von Bittermandelwasser oder blausäurehaltigem Bittermandelöl zu den gewöhnlichen Branntweinsorten um Fuselgeschmack zu verdecken kommen nicht selten vor. Vergift. mit bittern Mandeln siehe z. B. bei Maschka in d. Wiener med. Wochenschrift. Jg. 1869, p. 838.

nusse warnen sollte. Zufällige Vergiftungen, bei denen diese Säure vom Darmtractus aus wirkt, gehören zu den Seltenheiten. Etwas häufiger mögen schon solche zufällige Vergiftungen sein, bei denen der Dampf der Blausäure (durch unvorsichtige Zersetzung von Cyanüren frei gemacht, oder durch Zerbrechen eines mit Blausäure gefüllten Gefässes einem Raume mitgetheilt) die Todesursache abgiebt. Am häufigsten wird die Säure bei Selbstmorden benutzt.

§. **112.** Die **Erkennung** einer Vergiftung mit Blausäure kann sehr leicht, aber auch äusserst schwierig, ja unmöglich werden [1]. Hat man Gelegenheit, den Patienten vor dem Tode zu beobachten, so wird der starke Blausäuregeruch des Athems, zusammen genommen mit der mühsamen convulsivischen Respiration, der meist stark herabgesetzten Herzfrequenz, den Congestionen zum Kopfe etc. auf den rechten Weg leiten. In gleicher Weise wird man, falls bald nach dem Tode die Section eines mit Blausäure Vergifteten vorgenommen wird, wohl selten beim Oeffnen der Leibeshöhlen (namentlich auch der Schädelhöhle) den charakteristischen Geruch dieser Säure vermissen. Von sonstigen Veränderungen, die das Gift am Körper nach dem Tode hinterlässt, wären die starr geöffneten, lebhaft glänzenden Augen mit erweiterten Pupillen, die cyanotische Färbung der Haut und Nägel, die krampfhaften Contractionen der Finger, Zehen, Kinnladen, die meistens vorkommende Hyperämie der Hirnhäute, des Hirnes und Rückenmarkes, der Leber, Milz und Nieren, die hellrothe Infiltration der Magenschleimhaut, hellrothe Todtenflecke, die auch bei Vergiftungen mit Cyankalium gesehen werden, hier zu nennen. Das Blut findet man bei mit Blausäure Vergifteten oft hellroth gefärbt, dünnflüssig, schwer gerinnend [2]. Es widersteht nach Schönbein der Fäulniss sehr lange und katalysirt das Wasserstoffsuperoxyd, durch dessen Lösung es sich bräunt und die Absorptionsstreifen des Oxyhaemoglobins verliert, langsam [3]. Man hat häufig bei Vergiftungen Blausäure im Blute aufgefunden. Hoppe-Seyler hat beobachtet, dass die aus blausäurehaltigem Blute abgeschiedenen Blutkrystalle Blausäure ziemlich fest gebunden halten. Erst bei Destillation mit Säuren entweicht Blausäure [4].

Wegen des höchst charakteristischen Verhaltens des Blutes sollte man niemals bei vermutheter Vergiftung mit CyH unterlassen, dieses zu untersuchen. Man wird bei Vergiftungen mit grossen Dosen

---

[1]) Cfr. Preyer „Die Blausäure physiol. unters." Bonn 1868—70 und Pflügers Arch. f. Phys. Jg. 1869. H. 2 u. 3, Gaethgens in den med. chem. Unters. H. 3, p. 326, Boehm im Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmacol. Bd. 2, p. 129 (1874), Preyer ibid. Bd. 3, p. 381 (1875).

[2]) Ueber die Spectralreaction vergl. Hoppe-Seyler, Preyer und Belky a. a. O., auch Siegel im Arch. f. Heilkunde. Jg. 1868, p. 322. Die Spectralreaction des mit Wasserstoffsuperoxyd versetzten Blausäureblutes siehe bei Hagenbach im Arch. f. path. Anat. Bd. 40, p. 125. Siehe ferner Haissorga in der Ztschr. f. anal. Chem. B. 8, p. 233 (1869), Kobert „Ueber Cyanmethaemoglobin" Stuttgart 1891 und „Intoxicat." p. 545 ff.

[3]) N. Jahrb. f. Pharm. Bd. 30, p. 179 (1868). Fall Chorinsky.

[4]) Vergl. Virchow's Arch. f. path. Anat. Bd. 38, p. 435.

CyH das Spectrum des Cyanmethamogl. (conf. Taf. sub V) beobachten. Aber auch, wenn bei kleineren Dosen nur die Leichenflecke hellrothes, die tieferen Hautgefässe dunkelrothes Blut, welches an der Luft wieder das Spectrum des Sauerstoffhaemoglobins zeigt, führen, wird man an ersterem noch sehr charakteristische chemische Eigenthümlichkeiten auffinden. So die oben erwähnte Schönbeinische Reaction gegen Wasserstoffsuperoxyd, namentlich aber folgende von Kobert angegebenen: 1) Blausäureblut, mit Wasser verdünnt, wird auf Zusatz von 1 pro mille Ferridcyankaliumlösung nicht braun, (Methamoglobin) wie normales Blut, sondern bleibt roth und bekommt nun das Spectr. des Cyanmethämogl.; 2) mit ausgekochtem Wasser verdünnt und sogleich in völlig zu füllendes Fläschchen gebracht, bleibt bei Abschluss von Luft Blausäureblut wochenlang roth, während normales gleich behandeltes Blut innerhalb 24 Stunden blauroth — venös — wird. Die rothe Blutmischung kann als corpus delicti vorgestellt werden.

Ist der Körper eines während der letzten Lebensmomente nicht Beobachteten erst dann zur Section gelangt, wenn bereits die Fäulniss eingetreten, dann wird es mitunter unmöglich sein, die Vergiftung nachzuweisen. HCy wird namentlich in verdünnter wässriger Lösung und bei gleichzeitiger Gegenwart anderer Stoffe schnell zersetzt. Aber man hat doch mitunter länger als erwartet werden konnte, selbst noch mehrere Tage und Wochen nach dem Tode, das Gift constatirt. Jedenfalls liegt kein Grund vor, auch noch Wochen nach dem Tode eine Prüfung auf HCy zu unterlassen und dies namentlich deshalb, weil auch die giftigen Cyanüre in gleicher Weise wie die HCy nachgewiesen werden, diese aber etwas grössere Beständigkeit als die freie Säure besitzen. Mir ist es möglich gewesen, in einer menschlichen Leiche 8 Tage nach dem Tode Vergiftung mit Cyankalium darzuthun. Im Magen eines Hundes, der mit Cyankalium vergiftet worden, konnte dasselbe noch nach 4 Wochen nachgewiesen werden [1]).

Ist einmal die Blausäure resp. ihre Verb. mit Methämogl. zersetzt, dann ist es unmöglich, etwas zum Nachweis der geschehenen Vergiftung beizutragen. Die Zersetzungsprodukte (ameisensaures Ammoniak, Rhodanide, sind nicht dazu geeignet, die vorherige Anwesenheit des Giftes zu beweisen. Wenn eingeathmete Blausäuredämpfe oder äusserliche Application von Cyanverbindungen [2]) den Tod herbeigeführt haben, wird man sie im Blute aufsuchen können.

Sehr oft ist behauptet worden, dass sich Blausäure unter den *normalen Zersetzungsprodukten* thierischer Stoffe befinde, oder dass

---

[1]) Struve hat noch nach viel längerem Aufbewahren Blausäure constatirt (Ztschr. f. anal. Chem. Bd. 12, p. 14, 1873); desgl. Rennard (Pharm. Ztschr. f. Russl. Jg. 1873, p. 230), Sokoloff (Ber. d. chem. Ges. Bd. 8, p. 434) und Brame in den Compt. rend. T. 92, p. 426 (1881).

[2]) Tod nach äusserl. Application von Cyankalium, siehe bei Tardieu und Roussin.

sie bei pathologischen Processen im Körper (Typhus, Cholera etc.) entstehen könne[1]). Diese Behauptungen sind nicht genügend bewiesen. Taylor sagt, dass er die Contenta ausserordentlich vieler Mägen in den verschiedensten Stadien der Zersetzung geprüft und niemals Blausäure habe darthun können. Die Frage, ob nicht bei den Manipulationen, denen man zwecks Nachweises der Blausäure das Untersuchungsobject unterwirft, die Säure durch Zersetzung normaler Körperbestandtheile (Rhodanverbindungen des Speichels) entstehen könne, darf verneint werden, falls man genau die weiter unten zu besprechenden Methoden beobachtet. (Siehe §. 114 u. 116).

§. **113.** Bei einer **Untersuchung auf Blausäure** und andere giftige Cyanverbindungen wären namentlich der Inhalt und die Wandung des Magens und des oberen Theiles des Darmes, das Blut und einzelne blutreiche Organe (Leber, Hirn) und Harn zu berücksichtigen.

Die Untersuchung besteht, falls die Vorversuche (§. 15. 6) *Abwesenheit von Blutlaugensalz* ergaben, in einem Destillationsversuche, vor welchem saure Reaction durch geringen Zusatz verdünnter Weinsäure herbeigeführt wird. Es ist Sorge zu tragen, dass die Temperatur in der Retorte nicht über 100° steige und vortheilhaft in einem langsamen Strome von CO^2 zu destilliren. Der zuerst übergegangene Theil des Destillates (2—3 cc.) wird für sich aufgefangen, auch später wird die Vorlage gewechselt, sobald sich wieder 2—3 cc. Destillat darin angesammelt haben. In der Regel ist in den ersten Theilen des Destillates die Blausäure zu erwarten, doch fand Sokoloff beim Destilliren des Magens sie mitunter auch in den später übergegangenen Portionen reichlicher. Ist HCy in nicht zu geringer Menge vorhanden, so wird man ihren charakteristischen Geruch erkennen. Bei der Destillation mit Wasser bei 100° kann sich ein Theil der Blausäure zersetzen.

Schon bei dieser Destillation resp. bei der Vorprüfung stelle man die von Schönbein empfohlene Blausäurereaction an. Wo nur eine Spur CyH in einer Luftmischung, da wird Papier, welches mit einer 1 pro mille Kupfersulfatlösung und 3 $^0/_0$tiger alkoh. Guajactinctur getränkt ist, tiefblau. Die gleiche Probe kann man beim Oeffnen der Gefässe, in denen das Untersuchungsmaterial zugesandt wurde und bei der Obduction gleich nach Oeffnung der Leibeshöhlen ausführen (siehe weiter in §. 114. 8).

§. **114.** Um weiter auf Blausäure zu prüfen, benutzt man folgende **Reactionen:**

1. Ein Theil des Destillates wird mit einer Lösung eines Eisenoxydoxydulsalzes, dann bis zu deutlich alkalischer Reaction mit Kalilauge versetzt. Man schüttelt gut durch und mengt mit Salzsäure bis zur sauren Reaction, oder bis der Eisenoxydoxydulniederschlag gerade gelöst worden. War Blausäure vorhanden, so muss

---

[1]) Durch den Lebensprocess einzelner Thiere (Chilopoden) wird HCy in bes. Drüsen erzeugt und bei Berührung letzterer wird sie entleert.

jetzt Berlinerblau in der Flüssigkeit entstanden sein, welches sich nach längerem oder kürzerem Stehen als blauer amorpher Niederschlag sedimentirt. Husemann [1]) u. A. ziehen vor, mit reiner Eisenvitriollösung und Natronlauge zum Sieden zu erhitzen, zu filtriren, das Filtrat mit Salzsäure anzusäuern und dann erst das Berlinerblau durch Zusatz verdünnter Eisenchloridlösung zu fällen. Empfindlichkeitsgrenze bei 0,00003 Grm. in 2 cc. Carey Lea mengt sehr verdünnte Eisenoxydullösung, wenig Ferridammoniumcitrat und Salzsäure, bringt einen Tropfen dieser Mischung auf einer Porzellanfläche mit dem Destillate und etwas Aetzkali zusammen. Falls nach dem Durchmischen die Säure vorherrschte, erhielt er noch von 0,000003 Grm. HCy eine Reaction.

2. Eine zweite Probe wird mit wenigen Tropfen Schwefelammonium im Wasserbade verdunstet, der Rückstand in wenig Wasser gelöst, mit 1—2 Tropfen HCl sauer gemacht und 1 Tropfen Eisenchloridlösung zugesetzt. Eine eintretende blutrothe Färbung beweist die Gegenwart der HCy.

Almén empfiehlt, die Reaction so auszuführen, dass unter Zusatz eines Tropfens verdünnter Natronlauge ausgetrocknet und dann wie oben verfahren wird. Sollte das zuerst zugesetzte Eisenchlorid violett und dann entfärbt werden, so wäre mit dem Zusatz fortzufahren, bis ein Theil desselben unreducirt geblieben. Man kann auch das Eindunsten unterbrechen, wenn die Flüssigkeit farblos geworden und dann die Reaction mit Salzsäure und Eisenchlorid anstellen (1 : 4000000). Struve macht darauf aufmerksam, dass bei Destillation rhodanhaltiger Körpertheile (Speichel, Mageninhalt, Leberblut) ins Destillat Schwefelcyansäure und Rhodanammonium gelangen und dann eine Reaction liefern können, die man mit Unrecht der Blausäure zuschreiben würde [2]). Wenn er als Gegenversuch Eindampfen eines Theiles des Destillates mit Ammoniak allein und demnächstige Prüfung mit Eisenchlorid empfiehlt, so würde dieser zwar den Beweis vorhandenen Rhodanwasserstoffes liefern können, aber doch nur dann endgültig für denselben zeugen, wenn keine Spur von Schwefelwasserstoff sich im Destillate befindet. Siehe weiter §. 116.

Muss man mit derselben Portion, welche zur Reaction 1 benutzt worden, auch diese Probe ausführen, so erhitzt man nach Selmi das Berlinerblau mit Quecksilberoxyd, filtrirt, zersetzt das Filtrat mit Schwefelwasserstoff und lässt nach abermaliger Filtration im Filtrate durch Erwärmen mit Ammoniak etc. Rhodanammonium entstehen.

3. Man versetzt nach Vortmann einige Tropfen des Destillates mit einer Lösung von Kaliumnitrit, dann mit 2—4 Tropfen Eisenchloridsolution und soviel verd. Schwefelsäure, dass eben die braune in eine gelbe Färbung übergeht, erwärmt, kühlt dann wieder ab, fällt das überschüssig zugesetzte Eisen durch wenig Ammoniak, filtrirt und bringt das Filtrat mit einer Spur Schwefelammonium zusammen. Die blaue oder violette Färbung des Nitroprussides soll noch beobachtet werden, wenn in 10 cc. Wasser 0,00003 Grm. HCy vorhanden sind.

4. Einen Theil des Destillates versetzt man nach Carey Lea

---

[1]) Toxicologie, p. 196. Vergl. auch Almén in Upsala Läkareför. Förh. Bd. 6, p. 385.

[2]) Aber Pascheles hat kürzlich gezeigt, dass Rhodan im Körper auch aus HCy entsteht (Arch. f. exp. Path. Jg. 1894).

mit Aetzkali und einigen Tropfen einer Lösung von Pikrinsäure und erwärmt bis gegen 50—60°. Ist Blausäure vorhanden, so muss die Flüssigkeit blutroth werden. Die Probe ist minder empfindlich und tritt auch bei Gegenwart reducirender Stoffe ein. Empfindlichkeit 1:3000.

5. Wird mit einigen Tropfen einer sehr verdünnten, möglichst neutralen Mischung von Ammoniumeisenoxydulsulfat und Urannitrat zusammengebracht, so entsteht ein rothbrauner Niederschlag. Empfindlichkeitsgrenze nach Carey Lea bei 0,000003 Grm. Anstatt Urannitrat kann auch ein Kobaltsalz angewendet werden.

6. Eine Probe wird über etwas Borax rectificirt [1]), das Destillat mit Salpetersäure angesäuert, mit salpetersaurem Silber versetzt. Es muss, wenn Blausäure zugegen, ein weisser käsiger Niederschlag entstehen (1:250000), der in verdünnter Salpetersäure nicht, in Kali und in Ammoniak leicht löslich ist. AgCy, in einer engen Glasröhre erhitzt, bräunt sich (Paracyansilber) und entwickelt den charakteristischen Geruch des Cyangases.

7. Hat man noch Material zur Verfügung, so versetzt man 1 cc. des Destillates mit etwa 1—2 Tropfen Kupfervitriollösung und so viel Kali- oder Natronlauge, dass alkalische Reaction eintritt und Kupferoxydhydrat sich abscheidet. Später wird Salpeter- oder Schwefelsäure hinzugefügt, so dass die Flüssigkeit wieder sauer reagirt. Es müsste, falls Blausäure zugegen, ein weisser Niederschlag von Kupfercyanür bleiben. Empfindlichkeitsgrenze bei 0,00006 Grm. in 1 cc. Lösung. Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt mit Blausäure unter Abscheidung von Quecksilber Cyanid.

8. Will man mit dem Destillate die Schönbein'sche React. (§. 113) wiederholen, so werden einige Tropfen Kupfervitriollösung zugesetzt und dann frisch bereitete Guajactinctur (s. oben) hinzugefügt. Beim Umschütteln zeigt sich eine blaue Färbung des Gemisches, selbst bei Verdünnungen 1:100000. Schönbein beobachtete die Blaufärbung des Kupferguajacpapieres noch in einem 46 Lit. haltenden Ballon, in den er einen Tropfen 1 %tiger HCy gegossen hatte, desgl. in einer 10 Lit. fassenden Flasche, in die er ein erbsengrosses Stück Cyankalium gebracht hatte. Leider wird die Reaction auch durch einige andere Körper, z. B. Cl, Br, Ozon, Ammoniak und seine flüchtigen Salze hervorgerufen. Sie ist deshalb bei positivem Ausfall niemals für HCy endgültig beweisend, wohl aber kann man bei negativem Resultat behaupten, dass HCy nicht nachzuweisen sei. Vergl. auch Ztschr. f. anal. Chem. Bd. 13, p. 7.

9. Wird ein Tropfen des neutralisirten Destillates zu 1—4 % Blutlösung, welche durch eine Spur Ferricyankalium Methaemoglobin enthält, gebracht, so tritt nach Kobert Rothfärbung ein und das Spectr. des Methgl. schwindet.

10. Auch den Umstand, dass blauer Jodkleister mit Blausäure entfärbt wird (Bild v. CyJ) benutzt Kobert zum obigen Zweck.

---

[1]) Um etwa vorhandene Salzsäure fortzuschaffen.

11. Endlich liesse sich auch noch nach Schönbein das obenerwähnte Verhalten des Wasserstoffsuperoxydes gegen mit HCy gemischtes (defibrinirtes) Blut als Reaction verwerthen (§. 112).

§. 115. **Cyanüre.** Nach der in §. 113 angegebenen Methode wird ausser *freier auch die aus Cyankalium, -Natrium, -Zink freigemachte HCy* erlangt. Auch Rhodanverbindungen können so HCy liefern. *Cyanquecksilber* würde erst bei Einwirkung von concentrirter Säure HCy dem Destillate mittheilen, und wäre nur dann, wenn Quecksilber bei der Untersuchung auf Metallgifte dargethan worden, zu berücksichtigen. Aus den zur galvanoplastischen Vergoldung und Versilberung angewendeten *Lösungen von Cyankalium mit Cyangold und Cyansilber* macht Destillation mit verdünnter Säure wenigstens das, dem überschüssigen Cyankalium entsprechende, Quantum HCy frei. *Gelbes und rothes Blutlaugensalz, Berlinerblau, Turnbull's Blau* und das *Zincum ferro-cyanatum*, die sämmtlich die Wirkungen der Blausäure *nicht* theilen, werden alle bei 100° durch Destillation selbst mit verdünnter Säure theilweise zersetzt, indem HCy entsteht[1]. Es ist deshalb nöthig, sich, wenn HCy gefunden ist, zu überzeugen, ob auch etwa eine dieser letztgenannten Verbindungen vorhanden. Man dialysirt, um gelbes und rothes Blutlaugensalz zu suchen, einen Theil des Objectes nach Maceration mit Wasser und etwas Schwefelsäure und prüft mit Eisenchlorid resp. Eisenvitriol. Der Fall wird in der Praxis selten eintreten, dass man als Quelle gefundener Blausäure Blutlaugensalz darthun wird[2]. Dagegen erscheint die Frage wichtig, ob, wenn *gelbes Blutlaugensalz* vorhanden ist, dieses *nicht aus Cyankalium oder Blausäure entstanden sei.* Schon ein kleines Quantum von Kohlenstoffeisen, welches in dem, nach Liebig's Methode bereiteten, Cyankalium suspendirt war, kann bei Gegenwart von Wasser wieder zu Kaliumeisencyanür umwandeln. Ebenso muss, wenn Cyankalium oder ihm analoge Verbindungen bei Gegenwart freien Alkali's mit Eisenoxydulsalzen in Berührung kommen, gelbes Blutlaugensalz entstehen.

§. 116. **HCy neben Blutlaugensalz.** Hat man Blutlaugensalz auffinden und früher schon HCy aus dem Untersuchungsobjecte abdestilliren können, so soll man, um die Ueberzeugung zu gewinnen, dass HCy (Cyankalium etc.) *neben* Blutlaugensalz zugegen sei, nach Taylor u. A. noch einen Versuch vornehmen und zwar bei möglichst niederer Temperatur mit möglichst wenig Weinsäure. Auf dem Uhrglase soll mit Weinsäure schwach angesäuert, das Glas mit einem gleich grossen bedeckt werden, auf dessen concave Seite man einen Tropfen Schwefelammonium gebracht hat. Man erwärmt nur gerade so stark, dass sich keine Wassertropfen an der oberen Schale absetzen (40—50°), nimmt nach einiger Zeit das obere Glas fort, trocknet das Schwefelammonium vorsichtig aus, benetzt mit HCl und versucht, ob ein Tropfen einer verdünnten Eisenchloridlösung die blutrothe Färbung des Rhodaneisens eintreten lässt. Nur als Vorprobe mag diese Methode gelten, weil gelbes Blutlaugensalz schon mit sehr verdünnter Weinsäure, ja, wie van der Burg behauptet, mit Wasser allein und unter 100° HCy entwickelt.

Nach Almén kann man, wo Ferrocyankalium etc. neben Blausäure vermuthet wird, die letztere mittelst eines durchgeleiteten Luftstromes — oder

---

[1]) Almén, ebenso van der Burg behaupten, dass Blutlaugensalz im Magen durch Zersetzung Spuren von Blausäure liefere. Letzterer giebt an, dass selbst ohne Säurezusatz Wasser allmählig auch in der Kälte aus diesen Verbindungen soviel Blausäure frei machen kann, dass diese durch die Guajacprobe nachzuweisen ist. Ueber die Frage, wieweit Blutlaugensalz giftig, vergl. Ch. Ctrbl. Jg. 1890, I, p. 407, ferner Landgraf in Friedreichs Blätt. f. ger. Med. Jg. 1885, p. 201.

[2]) Dass er vorgekommen ist, bewiesen Ludwig und Mauthner (Wiener Med. Blätter. Jg. 1880). Vergl. auch Ludwig »Angew. med. Chem.« p. 180.

Kohlensäure (Jacquemin) — aus dem nicht erwärmten Objecte fortführen, durch ganz verdünnte Natronlauge absorbiren und später durch die Rhodanreaction darthun. Ferrocyankalium soll bei gewöhnlicher Temperatur nicht Blausäure geben (siehe indessen den Schluss von §. 113 und die Anm. zu §. 115) oder doch nur soviel, als zum Zustandekommen der Guajac-, nicht der übrigen Reactionen genügt[1]). Beckurts räth *entweder* das auf HCy zu untersuchende Gemenge mit Natriumhydrat oder Carbonat alkalisch zu machen und in einer Retorte mit schräg ansteigendem Schnabel, der durch eine Kniebiegung mit dem Kühler communicirt, zu destilliren; *oder* die mit Wasser verdünnten, mit Weinsäure schwach angesäuerten Massen mit Aether auszuschütteln, der wohl HCy (und etwas Quecksilbercyanid) aber keinen Ferrocyanwasserstoff aufnimmt. Die äthr. Flüssigkeit wird mit wenig alkohol. Kalilösung versetzt, destillirt, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Weinsäure destillirt[2].)

Otto macht die zu prüfende Masse schwach sauer, neutralisirt die Säure mit frisch gefälltem kohlensauren Kalk (Ueberschuss), und destillirt endlich bei 50°. Kohlensaurer Kalk neutralisirt wohl die Ferrocyanwasserstoffsäure und den Rhodanwasserstoff, der hier also zu gleicher Zeit ausgeschlossen wird, aber nicht die Blausäure (conf. §. 112 u. 114). Doch soll auch hier eine geringe Menge von HCy aus nichtgiftigen Doppelcyaniden frei und andrerseits eine kleine Menge HCy durch Kalk gebunden werden können. Hilger und Tamba[3]) zeigen aber, dass Ferro- und Ferricyankalium, Berlinerblau, Ferrocyankupfer etc. keine Blausäure entwickeln, wenn vor der bei 50—60° im Kohlensäurestrom auszuführenden Destillation Natriumcarbonat bis zu alkalischer Reaction zugesetzt wird. Namentlich auch zur Vermeidung von Täuschungen, welche durch Rhodanverbindungen (des Speichels etc.) veranlasst werden können, ist dieses Verfahren brauchbar.

§. 117. Würde **gelbes oder rothes Blutlaugensalz** in einem Untersuchungsobjecte vorkommen, so könnten sie schon theilweise durch eisenhaltige Substanzen in blaugefärbte Verbindungen übergeführt sein. Auch Berlinerblau oder Turnbull's Blau würden sich durch die Färbung bemerkbar machen. Bei Digestion mit verdünnter Kalilösung würden sie theilweise in lösliche Doppelcyanüre übergehen, welche, nachdem filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure übersättigt worden, mit Eisenoxydsalzen wiederum blaue Niederschläge liefern. Auch *Ferrocyanzink* ist in verdünnter Kalilösung löslich. Man braucht auf diese Substanz nur dann Rücksicht zu nehmen, wenn die Untersuchung auf Metalle Gegenwart von Zink bewiesen hatte.

§. 118. Wäre eine Vergiftung mit **Cyanzink** geschehen, so würde man bei der Untersuchung auf metallische Gifte gleichfalls das Zink finden, ebenso müsste die Untersuchung auf metallische Gifte die Gegenwart des *Silbers* und *Goldes* darthun, falls Doppelcyanüre des Kaliums mit diesen Metallen vorlägen. Schwierig ist es, nachzuweisen, dass eine Vergiftung mit **Cyankalium** ausgeführt worden, oder dass die gefundene HCy in Form von Cyankalium in das Untersuchungsobject gelangt sei. Wenn sich die stark alkalische Reaction, die dem Cyankalium zukommt, die ätzenden Eigenschaften, deren Wirkung sich, wo das Gift in einen leeren Magen gelangte, nachweisen lässt, auch als Anhaltspunkte benutzen lassen, um

---

[1]) Vergl. Almén a. a. O., Jacquemin Ann. de Chim. et de Phys. (5 sér.) T. 4 p. 135 (1876), Otto »Anleit. z. Erm. d. Gifte«.

[2]) Arch. d. Pharm. B. 21 (1883) p. 576. Siehe auch Bischoff in den Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 16, p. 1337 (1883). Schon Barfoed hatte 1879 (Deutsche Ausg. 1881) in seinem »Lehrb. d. org. Analyse« darauf aufmerksam gemacht, dass HCy durch Aether ausgeschüttelt werde.

[3]) Mittheil. aus d. pharmac. Inst. in Erlangen, H. 2, 1889.

die *Vermuthung* geschehener Vergiftung mit Cyankalium zu begründen; beweisen kann letztere dadurch nicht werden. Selbst eine quantitative Bestimmung des Kaliumgehaltes wird in vielen Fällen nicht alle Zweifel heben, weil schon sehr geringe Mengen von Cyankalium hinreichen, den Tod herbeizuführen.

Vermuthet man im Untersuchungsobjecte **Cyanquecksilber**, dann kann man versuchen, es durch Auskochen mit Wasser in Lösung zu bringen. Die Lösung wird durch Ammoniak nicht gefällt. Quecksilbercyanid wird beim Erhitzen zu Quecksilber, Cyan und Paracyan zerlegt, wobei der charakteristische Cyangeruch wahrgenommen wird.

§. **119.** In den unter dem Namen **Aqua Amygdalarum** und **Laurocerasi** etc. officinellen Präparaten findet sich Blausäure mit *Bittermandelöl* verbunden. Bei einem Destillationsversuche würde auch auf diese Substanz zu achten sein. Nachdem man in den ersten Antheilen des Destillates die dort reichlicher vorhandene Blausäure nachgewiesen, ist es räthlich, die Destillation noch eine Zeitlang fortzusetzen, um ein Destillat, in dem grössere Mengen Bittermandelöl sind, zu erlangen. Schütteln mit gefälltem Quecksilberoxyd würde aus einem solchen Destillate Blausäure fortnehmen, so dass ein Bittermandelöl haltendes Destillat auch nach dem Schütteln mit Quecksilberoxyd noch den (reinen) Bittermandelölgeruch zeigt. Beim Schütteln mit Aether oder Petroleumäther geht Bittermandelöl aus wässriger in die ätherische Lösung über (vergl. §. 133, §. 213 und §. 177).

§. **120.** Bei einer Vergiftung mit Blausäure, Cyankalium, Cyanzink etc. legt man eine Probe des Blausäure haltenden Destillates resp. AgCy oder Berlinerblau als *Corpus delicti* vor. Bei Vergiftung mit Cyanquecksilber kann man versuchen, das Gift in Substanz einzureichen.

§. **121.** **Quant. Best.** Will man die aus dem Untersuchungsobjecte darstellbare Blausäure *quantitativ* ermitteln, so wird so verfahren, dass aus einer gewogenen Menge desselben unter Beobachtung der früher erwähnten Cautelen die HCy abdestillirt wird. Man kann, um mehr HCy zu erlangen, bei der Destillation noch ein kleines Gefäss mit Silbernitratlösung vorlegen. Das Destillat muss über gepulverten Borax rectificirt und aus der so gereinigten Flüssigkeit, nachdem sie durch Salpetersäure angesäuert worden, durch salpetersaures Silber das Cyan völlig ausgefällt werden. Der Niederschlag muss auf vorher tarirtem Filter abfiltrirt und ausgewaschen, dann bei 110° getrocknet werden. 100 Th. entsprechen 20,15 Th. wasserfreier HCy oder 48,66 Th. Cyankalium, oder 43,68 Th. Cyanzink. Man hat zu berücksichtigen, dass man aus organischen Gemengen durch Destillation niemals alle die Blausäure gewinnen kann, die frei oder in Form von Cyanüren in ihnen vorhanden ist. Ein Theil der Säure wird stets zersetzt.

§. **122.** Ueber **Eigenschaften der Cyanverbindungen** mag noch Folgendes gesagt sein.

Die *Blausäure* riecht eigenthümlich und schmeckt scharf bitter; die Lösungen röthen Lackmus nur schwach. Die wässrigen Verdünnungen der Blausäure zersetzen sich leicht, im Allgemeinen um so leichter, je verdünnter sie sind.

Cyankalium wird bei der galvanischen Vergoldung, sowie zu photographischen Zwecken benutzt. Es ist farblos; in Wasser fast in jedem Verhältniss löslich. Die Lösungen reagiren alkalisch; sie entwickeln beim Stehen an der Luft den Geruch nach HCy und zersetzen sich freiwillig wie die der HCy. Ist es völlig wasserfrei, so kann es in indifferenter Atmosphäre ohne Nachtheil zum Glühen erhitzt werden. Erst bei Weissglühhitze verflüchtigt es sich (Auftreten von Cyankalium unter den Producten der Hochöfen). Das zu technischen Zwecken bestimmte, nach der Liebig'schen Methode dargestellte Salz enthält stets cyansaures Kali[1]). Eine Lösung von Cyankalium in Wasser muss die in

[1]) Cyanate sind übrigens nach Rabuteau als unschädlich zu betrachten.

§. 114 beschriebenen Reactionen der HCy geben, ausserdem die den Kaliumsalzen zukommenden.

Cyanzink ist weiss, sehr schwer löslich in Wasser, löslich in überschüssigem Cyankalium; das in verdünnter Schwefelsäure gelöste Salz muss, nachdem die Lösung durch Erwärmen von aller Blausäure befreit ist, die dem Zink zukommenden Reactionen zeigen.

Cyanquecksilber krystallisirt in quadratischen Prismen. Es löst sich in 8 Theilen kalten Wassers, leichter in kochendem. Durch Aether kann man es allmählig aus Wasserlösungen ausschütteln. Durch Salzsäure und Schwefelwasserstoff wird es leicht zerlegt, während es die Einwirkung verdünnter Schwefel- und Salpetersäure ohne Zersetzung erträgt.

Cyansilber-Cyankalium ist farblos krystallinisch, in Wasser leicht löslich. Mit Salzsäure versetzt, entwickelt es Blausäure, indem Chlorsilber fällt.

Goldcyanür-Cyankalium ist farblos, in Wasser löslich.

Goldcyanid-Cyankalium ist gelb, leicht löslich.

Kaliumeisencyanür krystallisirt in gelblichen Quadratoctaëdern mit 3 Mol. Krystallwasser. Es löst sich in 2 Theilen siedenden Wassers und 4 Theilen kalten Wassers. Bei Glühhitze zerfällt es in Kohlenstoffeisen und Cyankalium. Mit Salzsäure und Aether versetzt, giebt es weissen krystallinischen Niederschlag von Ferrocyanwasserstoffsäure, der an der Luft bald blau wird. Eine wässrige Lösung von gelbem Blutlaugensalz giebt mit Eisenoxydsalzen blauen Niederschlag (Berlinerblau), der in verdünnten Säuren unlöslich, in Alkalien, auch in einer Lösung von Oxalsäure, sowie in saurem weinsaurem Ammoniak löslich ist, und zwar mit Alkalien farblose, mit Oxalsäure blaue, mit weinsaurem Ammoniak violette Lösung giebt. Mit einer Lösung von essigsaurem Uranoxyd giebt gelbes Blutlaugensalz schönen rothbraunen Niederschlag, mit Kupfervitriolsolution ebenfalls roth-braunen Niederschlag, mit ammoniakalischer Lösung von Kupfervitriol gelben krystallinischen Niederschlag.

Will man Blutlaugensalz auf eine Beimengung von Cyankalium prüfen, so muss man das gepulverte Salz mit starkem Alkohol extrahiren. Cyankalium geht in Lösung, der Verdunstungsrückstand dieser Lösung muss die Reactionen des Cyankaliums zeigen. Auch die in §. 114, 4 beschriebene Reaction mit Pikrinsäure kann, da sie vom Kaliumeisencyanür nicht getheilt wird (Jacquemin), benutzt werden, um die Beimengung von Cyankalium zu erkennen.

Das *Berlinerblau* ist, wie schon oben beschrieben, in Wasser und verdünnten Mineralsäuren unlöslich, in den Solutionen der Oxalsäure und des weinsauren Ammoniaks löslich. Die Löslichkeit in Oxalsäure wird bei Herstellung von blauer Tinte verwerthet.

Das *Ferrocyanzink* ist weiss, amorph, in Wasser und verdünnten Säuren schwer löslich. Auch diese Verbindung giebt mit verdünnten Mineralsäuren (und Weinsäure) in der Kälte keine Blausäure, wohl aber bei Siedetemperatur.

Kaliumeisencyanid krystallisirt in dunkelrothen Krystallen. Es löst sich in 2,5 Theilen Wasser von 16° und 1,3 Theilen siedenden Wassers; in Alkohol ist es unlöslich. Viele Salze der schweren Metalle geben mit rothem Blutlaugensalz in Wasser unlösliche Niederschläge; Eisenoxydulsalze fällen blauen, in Wasser und verdünnten Säuren unlöslichen Niederschlag (Turnbull's Blau). Es wird im Körper zu gelben Blutlaugensalz reducirt und in dieser Form ausgeführt.

Nitroprussidnatrium, welches mitunter als Reagens angewendet wird, krystallisirt in rubinrothen Krystallen, ist in 2,5 Theilen kalten Wassers löslich. Die Lösung wird durch Kupferoxydsalze graugrün gefällt, durch Zinkoxydsalze blassroth, durch Eisenoxydulsalze lachsfarben, durch Eisenoxydsalze nicht gefällt. Lösliche Sulfurete (Schwefelammonium) färben sie vorübergehend schön blauviolett[1]).

[1]) Vergl. Cromme »Beiträge z. Kenntniss d. Wirkg. des Nitroprussidnatriums«, Kiel 1891.

§. 123. Ueber die Wirkungen des **Rhodankaliums** sind wir trotz der Arbeiten Bernard's, Pelikan's, Setschenow's, Paschkis u. A. immer noch nicht genügend unterrichtet. In der Deutung eines von Taylor citirten Falles stimme ich Husemann [1]), der denselben für Vergiftung mit gasförmiger Blausäure erklärt, bei.

Eine nicht tödtlich endende Vergiftung mit *Quecksilberrhodanür* ist zur Beobachtung gekommen. Die Symptome derselben entsprechen denjenigen, wie sie bei Intoxicationen mit starkwirkenden Quecksilberpräparaten (Sublimat etc.) beobachtet werden, so dass als der wesentliche Bestandtheil dieser Verbindung das Quecksilber aufgefasst werden darf. Es ist bekanntlich die bezeichnete Rhodanverbindung als Bestandtheil eines sehr gefährlichen Spielzeuges (Pharaoschlangen) in die Hände des Publikums gelangt. In den beim Abbrennen dieser Pharaoschlangen sich entwickelnden Dämpfen ist als hauptsächlich schädlicher Bestandtheil ebenfalls das Quecksilber zu bezeichnen.

§ 124. Käme einmal ein Fall zur Untersuchung, in dem **Vergiftung mit Rhodankalium** oder einer anderen löslichen Rhodanverbindung vermuthet wird, so würde man wohl am besten das Object mit Wasser ausziehen, den colirten Auszug mit Salzsäure ansäuern und mit Eisenchloridlösung versetzen. Es müsste nun die so charakteristische blutrothe Färbung des Rhodaneisens eintreten. Zum **Nachweis** von Rhodanverbindungen — auch in Harn — benutzt Colosanti α Naphtol, welches in alkohol. Lösung bei Gegenwart conc. Schwefelsäure rothe Färbung oder rothen Niederschlag bewirken soll. Er macht ferner darauf aufmerksam, dass sehr verd. Lös. von Rhodaniden mit Kupfersulfat smaragdgrüne Färbung annehmen (bis 1:4000) und dass sie mit verd. Lös. von Goldchlorid nach Zusatz von etwas Soda violetten oder röthlichen Niederschlag bilden (red. Gold). Rhodanquecksilber braucht nur berücksichtigt zu werden, falls man vorher schon Quecksilber aufgefunden.

§. 125. **Eigensch.** Das reine Rhodankalium ist farblos, krystallinisch, in kaltem Wasser, auch in siedendem Alkohol leicht löslich.

Das *Rhodanammonium*, welches in der Photographie benutzt wird, ist ebenfalls farblos, es krystallisirt in säulenförmigen Krystallen. In Wasser und Alkohol löst es sich leicht.

Das *Quecksilberrhodanür* ist farblos, in kaltem Wasser löst es sich sehr schwer, leichter in kochendem; aus letzterer Lösung krystallisirt es beim Erkalten. In den Lösungen von Rhodankalium und Rhodanammonium ist es leicht löslich.

§. 126. Das **Rhodanallyl** (ätherische Senföl) könnte hier ebenfalls noch genannt werden. Bei Versuchen, die Mitscherlich an Kaninchen angestellt hat, waren grössere Mengen dieser Substanz nothwendig, um tödtliche Vergiftungen zu veranlassen. Im Falle derartiger Vergiftung wird man am Athem, auch an etwa gelassenem (oft albuminhaltigen) Harn, den charakteristischen Geruch des Oeles erwarten dürfen. Auch nach dem Tode wird Magen- und Darminhalt denselben sicherlich darbieten, und daraus dürfte zunächst schon auf diesen Stoff geschlossen werden. Mitscherlich fand bei Kaninchen, die mit Senföl vergiftet worden, Magen und Darm wenig entzündet, aber mit milchweisser Schicht abgestossenen Epithels überkleidet; Nieren und Blase waren nicht entzündet. Doch ist zu bemerken, dass hier der Tod schon nach kurzer Zeit erfolgte. Vielleicht, dass erst bei langsamerem Verlaufe die Entzündungserscheinungen schärfer ausgeprägt auftreten. Wie beim Cantharidin, so behalten auch bei einer Vergiftung mit Senföl die Muskeln noch längere Zeit ihre Reizbarkeit [2]).

Das Senföl würde durch Destillation unter Beobachtung der bei den

---

[1]) A. a. O.

[2]) Rhodanphenyl vergl. Ber. d. d. ch. Ges. Jg. 1890, p. 738, Tolylrhodanid ib. p. 769.

ätherischen Oelen besprochenen Cautelen (§. 133 u. §. 213) aus dem Objecte der Untersuchung abzuscheiden sein. Dem mit übergegangenen Wasser entzieht man dasselbe durch Aether.

Es ist farblos, bräunt sich aber allmählig an der Luft. In Wasser sinkt es unter. Alkohol und Aether lösen es. Es siedet bei 148°, verflüchtigt sich aber schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr schnell. Der eigenthümlich riechende Dampf reizt stark, das Oel wirkt blasenziehend. Kalilauge zersetzt zu Sinapolin, Ammoniak zu Thiosinamin.

Ammoniak.

§. **127.** Von **Vergiftungen mit Aetzammoniak,** welches als Arzneimittel und als in der Technik (Eismaschinen, Färbereien etc.) verwerthete Substanz zugänglich ist, sind zahlreiche Fälle mitgetheilt [1]). Neben Vergiftungen, bei welchen gasförmiges NH^3 eingeathmet wurde, sind auch solche per os nach Einführung der wässrigen oder alkoholischen Lösung vorgekommen. Bei ersteren wurde nach dem Tode eine geringere oder stärkere Affection der Schleimhäute der Mundhöhle und des Respirationsapparates sichtbar. Auch nach Einführung per os veranlasst NH^3 Aetzungen (Erweichung d. Hornsubstanz, Veränderung der Albumin- und Fettsubst.). Es wirkt hier also den festen Alkalien (§. 605) ähnlich. Auch das *Linimentum ammoniatum* wird ziemlich ähnlich dem freien NH^3 sich im Körper verhalten. *Kohlensaures Ammon* steht dem Aetzammon in der Wirkung nahe, ja da wo es verflüchtigt oder in Lösungen vorliegt, wird es häufig dissociirt sein zu NH^3 etc. (Ammoniumcarbonat in Gaswässern, in denen aber auch Schwefel-, Rhodan- und Cyanammonium vorkommen.)

Die *Ammoniumsalze,* von denen das Chlorid, Sulfat, Acetat u. A. practisch verwendet werden, zeigen die besprochenen Localwirkungen nicht, sie können aber, in grösserer Dosis genommen, wie NH^3 selbst, excitirend auf Hirn und Rückenmark reagiren und desshalb Vergiftungen hervorrufen. Ein Theil der in den Körper eingeführten Ammoniumverbindungen wird in Harnstoff umgewandelt, ein anderer Theil kann als NH^4salz in den Harn übergehen. Nach Bogomoloff und Koschlakoff [2]) (§. 146) soll bei Einw. von NH^3 auf Blut das Oxyhaemoglobin gelblich, dann gelbbraun, endlich braungrün werden, während allmählig die Absorptionsstreifen schwänden, das Blut hell und dünnflüssig werde. Nach Untersuchungen Hirts, welche auch in meinem Laboratorium bestätigt wurden, sieht man bei Thieren, welche durch Ammoniakdämpfe getödtet wurden, das Blut zwar dunkler gefärbt, dasselbe aber doch befähigt, in Berührung

---

[1]) Thomas im Journ. de Chim. méd., Jahrg. 1869 Mai, p. 208, Stern im Med. Corresp.-Blatt für Würtemberg, Jahrg. 1868, Nr. 37. Vergl. ferner Arch. f. klin. Med., Bd. 45, H. 3 u. 4 (1869). Stevenson in Guy's Hosp. Rep. T. 17, p. 223. Falk Lehrbuch der pract. Toxicologie. Maschka Handb. d. ger. Med., Lehmann a. a. O., Belky a. a. O. — Vergift. mit Eau de Raspail, siehe bei Tardieu-Roussin (Etude médico legale), Siehe ferner Boehm und Lange im Arch. f. experm. Pathol. u. Pharmakol., Bd. 3, p. 364 u. Funke im Arch. f. Phys., Jahrg. 1847.

[2]) Centrbl. d. med. Wissensch., Jahrg. 1868. Nr. 39 u. 40.

mit atmosphärischer Luft wieder schnell hellroth zu werden und das normale Spectrum zu geben. Auch die rothen Blutkörperchen zeigten sich in solchem Blut zunächst erhalten. Dass nach längerer Einwirkg. von NH^3 auf Blut Hämatin entsteht, ist bekannt. Vergl. auch Belky Arch. f. path. Anatom. Jg. 1886, B. 106, p. 148 ff. Der Harn von durch NH^3 Vergifteten, ist mitunter albuminhaltig und durch Haematin braun gefärbt beobachtet. Der Athem und auch die Secrete (Schweiss etc.) riechen mitunter ammoniakalisch. Der Hauptunterschied des Ammoniaks von den meisten ätzenden Giften liegt in seiner Flüchtigkeit. Wenn dieselbe einerseits die örtlichen Wirkungen dieser Substanz minder lange andauern lässt, so gestattet sie andererseits auch die chemische Nachweisung wenigstens dort, wo noch Speisereste vorhanden sind, oder bald nach geschehener Vergiftung Vomieren erfolgte und das Erbrochene zur Untersuchung vorgelegt werden kann. Es wird hier wohl stets neben alkalischer Reaction der starke Geruch des NH^3 hervortreten, der ja auch dem kohlensauren Salze eigenthümlich ist. Bei einer Destillation des, wenn nöthig, mit Wasser, besser mit Alkohol, zu dünnem Brei angerührten Objectes wird man ein alkalisch reagirendes Destillat erzielen, welches, mit Schwefelsäure genau neutralisirt und dann im Wasserbade verdunstet, einen in Alkohol schwer löslichen Salzrückstand liefern muss. Allerdings kann dem Experimente nur dann Bedeutung zuerkannt werden, wenn dasselbe so bald vorgenommen worden, dass inzwischen nicht Fäulniss resp. alkalische Gährung im Objecte eingetreten.

Auch die Eventualität darf nicht aus den Augen gelassen werden, dass die Vergiftung mittelst eines festen Alkalis stattgefunden habe, welches seinerseits wieder auf einzelne Bestandtheile des Objectes chemisch zersetzend eingewirkt und aus diesen NH^3 frei gemacht haben kann.

Da bei Vergiftungen mit NH^3 nach Einführung per os der Tod oft erst nach Stunden oder Tagen eintritt, so wird weder aus dem Magen- noch Darminhalt Ammoniak abgeschieden werden können, oder wenigstens, wenn dies auch möglich sein sollte, nicht mehr zu beweisen sein, dass in der That dieses NH^3 die Ursache des Todes gewesen. Auch andere Vorgänge könnten Gegenwart von freiem NH^3 in jenen Körpertheilen bedingen und es können bei manchen Leichen in den ersten 24 Stunden, die man in der Regel zwischen Tod und Section verstreichen lässt, schon Zersetzungen eintreten, die NH^3 liefern [1]. Auch dass im Harne Ammoniak und seine Salze vorkommen, ist hier nicht zu benutzen, da eben der Harn oft sehr bald in alkalische Gährung gelangt, bei der kohlensaures Ammoniak sich bildet. Auch krankhafte Vorgänge können eine erhöhte Ammo-

[1]) Bei chron. Nephritis und a. Krankheiten ist NH^3 im Mageninhalte beobachtet, auch im norm. Mageninhalte hat Rosenheim 0,1—0,15 als NH^4Cl nachgewiesen. D. med. Ztg. Jg. 1893, p. 435, Strauss Berl. klin. Wochenschrift Jg. 1893, p. 398.

niak-Absonderung bewirken (Diabetes) resp. es können Harnstoff oder seine Vorstufen im Körper in Ammoniumcarbonat umgewandelt werden, so dass *Autointoxicationen* erfolgen. Andererseits findet man, wie gesagt, oft, wo notorisch Ammoniak und seine Salze in den Körper gebracht sind, dieselben im Harn in Harnstoff etc. umgewandelt.

§. **128.** Hat man Ursache, Ammoniak als Veranlassung einer Vergiftung anzusehen und hat man aus Körpertheilen, Speiseresten oder Erbrochenem, wie oben gezeigt, ein Destillat gewonnen, welches das Gift im freien Zustande enthält, so kann man mit demselben folgende **React.** anstellen.

Die Salzmasse, die nach dem Verdunsten der mit Schwefelsäure neutralisirten Flüssigkeit zurückgeblieben ist, giebt, in wenig Wasser gelöst, mit Natronhydrat (nicht Kali) unter Vermeidung eines Verspritzens von Natron erhitzt, den deutlichen Geruch nach freiem NH^3. Filtrirpapier, welches in frisch bereitete wässrige Hämatoxylinlösung (1:100) getaucht worden, in die Dämpfe gebracht, färbt sich prachtvoll blauviolett. Mit einer Lösung von Rosolsäure benetzt, wird es purpurfarben, mit Phenolphthaleinlösung befeuchtet, schön roth, mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul getränkt, färbt es sich schwarz, mit Nessler's Reagens [1]) befeuchtet, bräunlich; ein Streifen feuchten Curcumapapieres wird braun, rothes Lackmuspapier blau. Etwas grössere Mengen werden mittelst eines in concentrirte Salzsäure getauchten Glasstabes erkannt an den sich bildenden weissen Nebeln. Leitet man die Ammoniakdämpfe in verdünnte Salzsäure, oder wendet man zur Sättigung des oben erwähnten ersten Destillates Salzsäure an, so hinterlässt die Lösung beim Verdunsten einen Salzrückstand, der in absolutem Alkohol schwer löslich ist. Letzterer, in wenig Wasser gelöst, giebt, mit überschüssigem Platinchlorid versetzt und zur Trockne gebracht, gelbes Ammoniumplatinchlorid, welches in Aetherweingeist schwer löslich ist und zur **quantitativen Bestimmung** des NH^3 benutzt werden kann. Dasselbe enthält in 100 Theilen 7,61 Theile Ammoniak. Um sicher zu sein, dass aus dem Objekte der Untersuchung alles NH^3 ins Destillat gelangte, ist es nothwendig, die Destillation lange andauern zu lassen. Man kann von Zeit zu Zeit die entwickelten Dämpfe mittelst Hämatoxylinpapier prüfen. Zusatz von Alkohol begünstigt den schnellen Uebergang des NH^3 in das Destillat. Das Destillat muss in Sublimatlösung weissen Niederschlag geben.

§. **129.** Da in Speiseresten oder Erbrochenem das Ammoniak durch Säuren theilweise neutralisirt sein kann, so kann es wünschenswerth werden, auch dieses **gebundene Ammoniak** abzuscheiden. Auch hier ist die Destillation mit Natronhydrat empfohlen worden. Wo zu befürchten ist, dass auch Albuminate und ähnliche Stoffe einen Theil ihres Stickstoffs in Form von NH^3 oder diesem ähnlich reagirenden Stoffen abgeben können, kann

---

[1]) Eine wässrige Lösung von 1 Th. Quecksilberchlorid wird mit einer Solution von $2^1/_2$ Th. Jodkalium in 6 Th. Wasser und dann mit einer Solution von 6 Th. Kalihydrat in 6 Th. Wasser versetzt, endlich auf 36 Gewth. verdünnt.

man die Abscheidung auch mit MgO erreichen. Alkoholzusatz ist auch hier zu empfehlen. Es ist das Object mit Wasser zum dünnen Brei zu verwandeln, zu filtriren, zu einem bekannten Quantum des Filtrates ein gleiches Volum Alkohol von etwa 90 % zuzufügen, nochmals zu filtriren und das Filtrat mit Magnesia usta zu mischen. Man destillirt nur so viel Flüssigkeit ab, dass ihr Vol. demjenigen des zugesetzten Weingeistes gleich kommt. Sollte noch NH^3 im Rückstande vorhanden sein, so wiederholt man die Destillation mit gleicher Menge Alkohol. Um den Fehler, welcher durch vorhandene Eiweissubstanzen bedingt wird, zu eliminiren, hat Rosenheim proponirt aus dem zuerst (mit Natron) neutralisirten, filtrirten Wasserauszug, den man dann mit Essigsäure sauer macht, alles durch Tannin fällbare auszuscheiden und dann die Ammoniakbestimmung vorzunehmen.

Als **Corpus delicti** kann man einen Theil des Platindoppelchlorides einreichen.

§. 130. Für den **Nachweis einer Vergiftung durch eingeathmete Ammoniakdämpfe** (Luft in Räumen, in welchen Guano lagert, in den Reinigungsräumen der Leuchtgasfabriken, in der aber auch Cyanammonium vorkommen kann etc.) kann der Chemiker nur insofern etwas beitragen, als er reichliche Mengen des fraglichen Gases in der Luft constatirt, in welcher die Erkrankung erfolgte. *Qualitativ* würde diese Aufgabe dadurch erreicht werden, dass das erwähnte Hämatoxylin- oder Phenolphthaleinpapier, ebenso Papier mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul getränkt, nachdem sie kurze Zeit in der fraglichen Atmosphäre aufgehängt gewesen, die bereits bezeichneten Färbungen annehmen. Will man annähernd *quantitativ* nachweisen, wie viel NH^3 vorhanden, so lasse man in eine Absorptionsröhre ein gemessenes Luftquantum durch eine bekannte Menge der titrirten Schwefelsäure streichen. Wenn die Luft wirklich zu ernstlicheren Erkrankungen Anlass gegeben, so dürften 5—10 Liter genügen, die Ammoniakmenge annähernd genau festzustellen. Durch Rücktitriren des Säureüberschusses mittelst Natronlauge bestimmt man schliesslich, wie viel der in den Apparat gegebenen Säure durch NH^3 gesättigt worden. Jeder cc. Norm.-Säure entspricht 0,017 Grm. NH^3. Gewöhnliche atmosphärische Luft hat einen Gehalt an Ammoniak von durchschnittlich 1,3 bis 3,3 Theilen auf 10 Millionen. Schon 0,15 % NH^3 sollen als Beimengung der Luft Erkrankungen bewirken und für Fabriken etc. wird eine auch nur vorübergehende Beimischung von $\frac{1}{2}$ % als unstatthaft betrachtet werden. Lehmann bezeichnet 0,3 pro Mille als Grenze des in Luft zulässigen und weist nach, dass beim Athmen in solcher Mischung cc. 87 % des NH^3 vom Körper zurückgehalten werden.

Bekanntlich erfolgt der Tod nach Einathmung von Ammoniakgas mitunter sehr plötzlich. Es wäre, wenn in solchem Falle die Section bald vorgenommen würde, rathsam, den Chemiker zuzuziehen, damit er versuche, in dem Inhalt der Luftröhre etc. noch Ammoniak darzuthun.

§. 131. **Eigenschaften des Liq. Ammon. caust. etc.** Die off. *Aetzammoniakflüssigkeit* enthält fast durchgängig 9,75 bis 10 % Ammoniak. Spec. Gew. gegen 0,96. Ueberschüssige Weinsäure giebt farblos krystallinischen Niederschlag, der etwas weniger schwer löslich als das saure weinsaure Kali ist und, mit Kalihydrat erwärmt, Ammoniak entlässt. Mit Weingeist ist Aetzammoniakflüssigkeit in allen Verhältnissen mischbar. Die durch Schütteln von wässriger Ammoniaklösung mit Oel dargestellten *Linimente* dunsten schon bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak ab.

Das *kohlensaure Ammoniak* des Handels kommt in strahlig krystallinischen Massen vor, die beim Liegen allmählig zu zweifach saurem Salz zerfallen. An der Luft dunsten sie Ammoniak ab. Beim Erwärmen verflüchtigt sich kohlensaures Ammoniak völlig. Die wässrige Lösung trübt Kalk- und Barytwasser. Das *Ammonium carbonicum pyro-oleosum* ist ein durch Destillation thierischer Stoffe gebildetes, *Empyreuma* enthaltendes Salz. Der Geruch des Empyreuma wird deutlich hervortreten, nachdem man

das Salz mit Schwefelsäure neutralisirt hat. Die Salze des Ammoniums mit Chlor, Schwefelsäure, Salpetersäure sind farblos und gleichen in vielen Eigenschaften den entsprechenden Kalisalzen. Mit Kali- oder Natronlauge erhitzt, geben sie Ammoniak ab. Ihre mit Salpetersäure angesäuerte Lösung wird durch phosphormolybdänsaures Natron (siehe §. 226, 1) gelb gefällt.

Anhangsweise mag hier noch des **Hydroxylamins** gedacht werden, welches selbst und in Form seiner Derivate mehrfach arzneilich und technisch angewendet wurde[1]). Es wirkt, frei und in Salzform angewendet, stark reducirend. Im Blute veranlasst es Bildung von Methämoglobin; Loew bezeichnet es als starkes Protoplasmagift; Binz sagt, dass es im Körper zu Nitrit werde. Freies Hydroxylamin ist farblos, in Wasser löslich, alkal. reagirend. Seine Salze sind denen des Ammoniaks ähnlich (das Phosphat und Oxalat schwer löslich), die HCl-Verbind. giebt mit $PtCl^4$ ein in Alkohol leicht lösliches Doppelchlorid. Hydroxylamin scheidet aus Ag-, Au- und Hgsalzen Metall, aus Kupfersulfatlösung bei Gegenwart von Kalilauge gelbes oder rothes Kupferoxydul aus.

Flüchtige amidische Substanzen etc.

§. **132**. Was so eben vom Ammoniak gesagt worden, gilt auch von einzelnen *solcher flüchtiger Derivate desselben, in denen Wasserstoff als durch organische Radicale vertreten gedacht werden kann* (amin- und amidartige Verbindungen).

Viele derselben stehen dem Ammoniak hinsichtlich der Basicität nahe (Methylamin, Trimethylamin, Aethylamin). Manche theilen mit dem Ammoniak die Reaction auf Hämatoxylin, Lackmus, Curcuma. Einzelne sind auch durch den Geruch kaum von ihm zu unterscheiden (Methyl-, Aethylamin) und einzelne endlich können wie das Ammoniak durch Zersetzung mittelst Kali- oder Natronhydrat aus Bestandtheilen des pflanzlichen und thierischen Körpers gebildet werden (conf. § 344 ff.).

Wenn vorläufig Vergiftungen mit hierher gehörigen Stoffen kaum vorgekommen sein dürften, so interessiren sie uns doch, weil sie als Zersetzungsprodukte anderer organischer Stoffe auftreten können. Wir wollen in Bezug auf diese Amide hier darauf hinweisen, dass sie grösstentheils schwerer flüchtig als das Ammoniak (einzelne bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind — Trimethylamin) und dass sie, so weit sie bisher untersucht werden konnten, sich von diesem dadurch unterscheiden, *dass ihre salz-, oxal- und schwefelsauren Verbindungen in Alkohol leichter als die des Ammoniaks löslich sind.* Letzterer Umstand ermöglicht eine Trennung dort, wo einmal zu befürchten wäre, dass mit abgeschiedenem Ammoniak amidische Stoffe in das Destillat gelangt wären.

Einige der hierher gehörigen Körper (besonders auch Anilin §. 356 ff.) gehen auch dann theilweise ins Destillat über, wenn ihre Salze, auch sogar die etwas freie Säure haltenden Lösungen derselben, erhitzt werden. Man muss auf diese Dissociation, die auch bei den Ammoniumsalzen bemerkt wird, bei Untersuchung stark gefaulter thierischer Substanzen etc. vorbereitet sein [2]).

Auch der Phosphor-, Arsen- und Antimonwasserstoff gehören zu den Gasen, mit welchen Vergiftungen vorkommen. Sie werden in den §§. 146, 423 ff., 443 besprochen werden.

---

[1]) Vergl. z. B. Ch. Ctrbl. Jg. 1890 I p. 687 u. p. 969.
[2]) Vergl. Felletar in der ungar. Wochenschr. für Pharm. Jg. 1874.

Flüchtige Gifte, welche durch Destillation oder Extraction abgeschieden werden.

Allgemeine Bemerkungen.

§. **133.** In diesen Abschnitt sind eine Anzahl solcher flüssiger oder fester Substanzen zu verweisen, **welche für sich oder mit Wasserdämpfen destilliren.**

Eine Vereinigung derselben ist hier nur durch den Umstand bedingt, dass sie durch ähnliche analytische Operationen aus dem zu untersuchenden Gemenge abgeschieden werden können. Im Uebrigen kann hervorgehoben werden, dass gerade für diese Körper die Vorversuche mit die wichtigsten Fingerzeige liefern. Für viele derselben wird eine weitere Prüfung unnöthig, wenn der Vorversuch ohne positives Resultat blieb.

Ausser den hier abzuhandelnden Giften und Medicamenten giebt es noch eine Anzahl solcher, welche mit Wasserdämpfen eben nur in geringer Menge verflüchtigt werden und welche man desshalb besser durch Ausschütteln oder mittelst anderer Methoden isolirt.

Von ihnen soll erst im folgenden Abschnitt geredet werden.

Das Manches von dem hier Mitzutheilenden auch auf die Halogenelemente, Cyanverbindungen, Ammoniak etc. passt, braucht wohl kaum hervorgehoben zu werden.

§. **134. Abscheid.** Ist durch die Vorversuche ein in diese Gruppe gehöriger Körper wahrscheinlich gemacht worden, so muss das Object, wenn nöthig, mit soviel Wasser versetzt werden, dass es dünnflüssig wird, darauf wird mit Phosphor- oder Schwefelsäure angesäuert, das Gemenge in eine Glasretorte gebracht und, nachdem ein Glas-Kühler angelegt worden, destillirt. Man kann, da die Mehrzahl der hier zu berücksichtigenden Flüssigkeiten unter 100° C. sieden, oder wenigstens in Gemeinschaft mit Wasserdämpfen bei etwas unter 100° übergehen (auch Terpentinöl etc.), das Erwärmen zunächst im Wasserbade vornehmen. Bei vielen Substanzen (Alkohol, Chloroform etc.) wird sich die Destillation im luftverdünnten Raume empfehlen. Um das Stossen der Flüssigkeit zu vermeiden, kann man, wenn nicht Chlor oder Verbindungen desselben, Brom, Jod, Phosphor zu erwarten sind, Platinschnitzel in die Retorte bringen. Wenn schwer flüchtige Gifte, welche in Wasser schwer löslich sind (äth. Oele, Nitrobenzol etc.), oder Subst., welche sich mit athm. Luft zersetzen (P) zu ermitteln, kann man durch die im Wasserbade erhitzte Flüssigkeit Wasserdämpfe von 100° leiten, wobei man auf die Luftverdünnung verzichtet.

Sind im Wasser lösliche flüchtige Säuren oder Phenol, Kreosot u. dergl. zu erwarten, so kann man das Erhitzen der Retorte im Chlorcalciumbade vornehmen, während man Wasserdampf hindurchleitet. In vielen Fällen wird man bei Gegenwart äth. Oele, der Carbolsäure und ähnlicher Körper nur so wenig derselben in das

Destillat bekommen, dass sie trotz ihrer Schwerlöslichkeit vom überdestillirten Wasser völlig aufgenommen werden. Man muss dann durch eine Ausschüttelung des Destillates den flüchtigen Stoff dem Wasser wieder entziehen. Als Lösungsmittel empfehlen sich zu diesem Zwecke ein möglichst leichtsiedender Petroleumäther und Aether. Man lässt die Ausschüttelungen bei gewöhnlicher Zimmertemperatur verdunsten, und berücksichtigt den Geruch des Rückstandes, sobald das Lösungsmittel völlig sich verflüchtigt hat.

§. **135.** In diesem Abschnitt sind folgende Gifte zusammengestellt:

1) *Phosphor* (§ 136 ff.).

2) *Chlor-, Brom-, Jodhaltige Kohlenstoffverbind.* wie Chloroform (§ 149 ff.), Bromoform (§ 154 ff.), Jodoform (§ 155 ff.), Chloral (§ 151), Bromal (§ 154).

3) *Alkohole* (§§ 157 ff., 164), *Aether* (§ 158), *Ester* (§ 163), *Aldehyde* (§ 163), *Ketone* (§ 160) *der Fettreihe.*

4) *Schwefelhaltige Kohlenstoffverbind.* wie Schwefelkohlenstoff (§ 165 ff.), Xanthogenate (§ 168), Sulfonal (§ 170) etc.

5) *Kohlenwasserstoffe des Petroleums und Steinkohlentheers* wie Petroläther, Benzin, Benzol und Homologe (§ 171 ff.).

6) *Nitrobenzol und verw. Körper* (§. 173 ff.). Anhang: Nitroglycerin (§ 179 ff.).

7) *Phenol* (§. 183 ff.), *Kresole* (§. 186), *Oxyphenole* wie Brenzcatechin (§. 192 ff.), Guajacol und Kreosol (§. 200), Resorcin (§. 196), Hydrochinon (§. 194), Pyrogallol (§. 201 ff.), Phloroglucin (§. 209), Naphtole (§. 210 ff.). Anhangsweise sind hierbei auch die Nitrophenole (§. 187 ff.), Gallus- und Gerbsäure (§. 203 ff.), Naphtalin (§. 210) etc. berücksichtigt.

8) *Aetherische Oele*, *Thymol*, *Menthol*, *Camphor* etc. (§. 213 ff.).

Phosphor.

§. **136. Wirkungen etc.** Seitdem die Industrie der Phosphorzündhölzchen sich entwickelt und das grosse Publicum auch durch die Verwendung als Rattengift Kenntniss von den stark giftigen Wirkungen dieses Elementes erlangt hat, kommen Vergiftungen — Giftmorde und Selbstmorde — mit demselben häufig vor und leider ist das Gift, da Zünder mit gelbem Phosphor im Handel noch zugänglich sind, für das Publicum leicht zu erlangen. Auch Medicinalvergiftungen durch P. sind beobachtet.

Für den Arzt sowohl, als den Chemiker ist der Nachweis einer acuten Phosphorvergiftung leicht zu führen, wenn sie ihre Beobachtungen zu rechter Zeit anstellen können, unmöglich, wenn die rechte Zeit versäumt ist. Kann der Arzt gleich nach geschehener Intoxication einen Kranken beobachten, dann wird ihn schon der phosphorische Geruch, der dem Athem, der leuchtende Rauch, der etwa erbrochenen Massen, mitunter auch den Faeces und selbst dem Harne entströmt, ausser Zweifel über die Natur des Giftes lassen. Kann er die Section zu rechter Zeit anstellen, so wird er denselben Geruch und dasselbe Leuchten beim Oeffnen der Leibeshöhle, des Magens und der übrigen Theile des Darmes selten vermissen. Und selbst wenn diese fehlen sollten, werden die Erscheinungen an der Magen- und Darmwandung, die im Ganzen das Bild einer Gastroenteritis darbieten (Schwellung der bläulich-schieferfarben tingirten Schleim-

häute — trübe Schwellung nach Virchow — Ecchymosen, manchmal Excoriationen und Ulcerationen), die Vermuthung einer Phosphorintoxication aufdrängen. Diese letztbezeichneten Symptome finden sich selten im Verlaufe des ganzen Darmrohres, öfter nur an einzelnen Stellen desselben, mitunter deutlicher an den Magenwandungen, häufiger an den Wandungen des Duodenum als an den tiefer gelegenen Theilen des Tractus intestinalis. Zu diesen Symptomen würden sich noch als mindestens eben so wichtige Anzeichen solche, welche auf eine Affection der Leber deuten: die fettige Degeneration derselben, Icterus etc. gesellen. Eine fettige Degeneration [1]) findet sich auch im Herzmuskel und einigen anderen Körpertheilen, dieselbe kann indessen auch fehlen und bei Arsen- und Antimonvergiftungen, bei chronischer Alkoholvergiftung etc. vorkommen. Jäderholm beschrieb einen schnell tödtlich endenden Vergiftungsfall, wo alle specifischen Veränderungen im Darm, Magen etc. fehlten, trotzdem Phosphor nachgewiesen wurde.

§. **137. Resorpt.** Die Entzündungserscheinungen im Darme wollen Munk und Leyden [2]) auf eine Oxydation des P. zu Phosphorsäure, auf eine Aetzung durch diese zurückführen. Indessen widersetzt sich P. im Darmtractus und auch im Blute der Oxydation sehr lange; es wird, wenn Zeit dazu, nicht allein ein beträchtlicher Theil unoxydirt mit den Faeces aus dem Körper eliminirt, sondern es unterliegt auch keinem Zweifel mehr, dass P., trotz seiner Schwerlöslichkeit im Wasser, durch Vermittlung der Galle [3]), Fette etc. unoxydirt aufgenommen wird. Aus dem Blute wird er wenigstens theilweise unoxydirt mit der exspirirten Luft, mit dem oft Fleischmilchsäure [4]), Tyrosin, Leucin, Eiweiss, Pepton, Hämoglobin, Gallenbestandtheile, Fetttröpfchen, Fettcylinder etc. enthaltenden Harne und mit dem Schweisse wieder fortgeschafft. Dieses erklärt das phosphorische Leuchten, welches das Blut und die genannten Excrete erkennen lassen, und die Fähigkeit des Phosphorharnes, mit Zink und Schwefelsäure PH^3 (siehe §. 141) zu entwickeln. Sie soll nach Selmi übrigens nicht beim frischgelassenen Harn, sondern erst nach 24stündigem Stehen desselben beobachtet werden und es soll nach

---

[1]) Vergl. Ber. d. d. ch. Ges. Jg. 1886, p. 308 (Ref.). Abbild. der durch Pvergift. veränderten Organe giebt Lesser a. a. O. Ueber Veränd. d. Gefässe vergl. Lunz „Ueber Elasticität d. Arterien bei Vergift. mit P, As, Pb". Diss. Dorpat 1892.

[2]) „Die acute Phosphorvergiftung", Berlin 1865. Hirschwald.

[3]) Hartmann, „Die acute Phosphorvergiftung", Inaugural-Dissert., Dorpat 1866. Ueber die Resorption des Phosphors ist ferner zu vergleichen: Schuchardt, Arch. f. rat. Med., Bd. 8 (N. F.), p. 235; Vohl in d. Berlin. klin. Wochenschr. 1865, No. 32 u. 33; Husemann, Götting. gel. Anz., 1865, und Husemann und Marmé, ibid. 1866; Dybkowsky in den Tübing. med. chem. Untersuch., H. I, p. 49. H. Meyer im Arch. f. exp. Pathol., B. 14, p. 313.

[4]) Ueber d. Ursache der Milchsäureausscheidung (Abnahme der Herzthätigkeit) vergl. Araki Ch. Ctrbl. Jg. 1893, I, p. 62.

demselben Autor im Harne eines mit Phosphor Vergifteten eine flüchtige Phosphor enthaltende Basis vorhanden gewesen sein [1]).

§. **138. Wo zu suchen.** In dem Gesagten ist angedeutet, auf welche Substanzen sich bei vermutheter Vergiftung mit P. die Untersuchung zu erstrecken hat. Erbrochenes, Faeces und Harn, der Inhalt des Magens und Darmes, dann aber auch Leber, Hirn und Blut sind besonders zu berücksichtigen. Sollte man im Magen keinen P. nachweisen, so darf man nicht unterlassen, auch den Darm zu untersuchen. Ich war bei einer Analyse betheiligt, bei der nur im Coecum, hier aber mit grösster Evidenz, unoxydirter P. dargethan werden konnte [2]). Man muss bei einer Untersuchung auf P. sich ferner niemals darauf beschränken, den *Inhalt* des Darmes zu nehmen, sondern man muss auch die *Wandungen* berücksichtigen. Die Partikelchen, in denen das Gift in der Zündmasse der Schwefelhölzchen und in der Phosphorlatwerge vorliegt, haften fest an den Wandungen des Darmes.

Bei **chronischen** Phosphorvergiftungen, wie sie in Phosphor- und Zündhölzchen-Fabriken vorkommen, braucht der Chemiker dem Gerichtsarzte kaum eine Unterstützung zu gewähren, da die Ursache der Erkrankung a priori bekannt ist. Wollte man in der Luft einer solchen Fabrik den P nachweisen, so könnte das nach der später zu besprechenden Methode von Scheerer (§. 142) geschehen [3]).

§. **139.** Es gilt als Regel, *möglichst bald die* **Untersuchung** auf P. *anzustellen,* da derselbe sich rasch oxydirt. Bleibt die Leibeshöhle geschlossen, so kann sich der im Darmtractus vorhandene P. selbst Wochen lang unverändert halten. Der oben erwähnte Nachweis des P. geschah in einer bereits mehrere Wochen beerdigt gewesenen Leiche [4]). Auch erbrochene Massen gestatten oft noch ziemlich lange die Erkennung des P. Phosphorbrei, der allmählig an der Luft austrocknete, giebt selbst nach Monaten, wenn er mit Wasser wieder aufgeweicht worden, die phosphorisch leuchtenden Dämpfe. Ist einmal der P. völlig oxydirt worden, dann ist ein chemischer Nachweis der geschehenen Vergiftung unmöglich. Man würde ihn dann als Phosphorsäure aufsuchen können, aber diese ist selbst ein constanter Bestandtheil des thierischen Körpers und der Nahrungsmittel, mit denen derselbe erhalten wird [5]).

---

[1]) Arch. d. Pharm. Jg. 1880, p. 253 u. Mem. dell' Acad. d. sc. di Bologna. T. 4.

[2]) Siehe auch Jäderholm in der Hygiea, Jg. 1873, p. 303.

[3]) „Phosphornekrose" vergl. u. A. V. Schulz Diss. Jena 1877 u. Kleinmann Leipzig 1883 (Abbild.).

[4]) Pharm. Ztschr. f. Russl., Jahrg. 2, p. 87 (Anmerk.). Den Fällen, wo Phosphor eine Zeitlang nach dem Tode in Leichentheilen dargethan wurde, haben Medicus (23 Tage p. m. beim Huhn), Müller u. Fischer (8 Wochen beim Meerschweinchen), Hessler (bis 15 Wochen bei Kaninchen) neue hinzugefügt. Letzterer zeigt an Versuchen mit Thieren namentlich den Einfluss grösserer oder geringerer Durchlüftung des Bodens, in dem die Leichen lagen. Vergl. auch den später zu citirenden Aufsatz Poleck's, desgl. Weigelin in der Pharm. Ztschr. f. Russl., Jg. 1887, p. 609.

[5]) Dieser Satz fand insofern eine Bestätigung, als Lefort im Magen-

§. 140. Man hat mehrmals die Frage aufgeworfen, **ob bei der Fäulniss organischer Stoffe nicht Phosphor** *oder phosphorisch leuchtende Verbindungen desselben* (PH^3) **entstehen können.** Ich kann zur Beantwortung dieser Frage nur sagen, dass, so oft man auch in Fäulniss befindliche thierische und pflanzliche Stoffe der verschiedenartigsten Abstammung einer Untersuchung unterworfen, man niemals Reactionen, wie sie der unoxydirte Phosphor oder Phosphorwasserstoff giebt, mit Sicherheit beobachtete.

§. 141. Der **Nachweis** des Phosphors ist so zu führen, dass man entweder das Gift in Substanz oder mindestens leuchtende Dämpfe, oder endlich das zuerst entstehende Oxydationsprodukt, die phosphorige Säure, abzuscheiden sucht. Man erreicht den ersten Theil dieser Aufgabe, nach Mitscherlich [1]), durch eine Destillationsprobe, der man das gehörig zerkleinerte Object nach Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure unterwirft. Da der Phosphor sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigt und die aufsteigenden Dämpfe sehr deutlich phosphoresciren, so ist die Dest. in Apparaten vorzunehmen, die ein genaues Beobachten der entstehenden Dämpfe gestatten, und in Räumen, von denen man möglichst alles fremde Licht fern hält. Die Erhitzung nimmt man in einer ziemlich geräumigen Kochflasche vor, und man kann zur Vermeidung des Ueberschäumens Wasserdampf einleiten. Die Condensation geschieht in einem aus Glas angefertigten Kühlapparate. Der von Mitscherlich u. A. zu diesem Zweck vorgeschlagene Apparat ist in Fig. 1 abgebildet. Die Entwickelung phosphorisch leuchtender Dämpfe beginnt, wenn die Flüssigkeit dem Siedepunkte des Wassers nahe kommt; häufig sieht man das Spielen der Flamme im Rohre unmittelbar vor der Stelle, wo sich der erste Tropfen des wieder condensirten Wassers befindet. Mit einem Milligr. P in 200,000facher Verdünnung konnten Fresenius und Neubauer [2]) eine halbe Stunde lang das Leuchten wahrnehmen. Husemann und Marmé brachten einem Kaninchen 1 CC. Ol. phosphoratum in den Magen und tödteten das Thier nach 5 Stunden. Der nun in Untersuchung gezogene Mageninhalt zeigte das Leuchten deutlich. Sind etwas grössere Mengen P vorhanden, so findet man im Destillate Partikelchen desselben vor. Trotz dieser Empfindlichkeit haften der Methode dennoch Mängel an. Lipowitz [3]) hat gefunden, dass einzelne Fäulnissprodukte, Scheerer erkannte, dass H^2S und Kreosot, Mitscherlich, dass Gegenwart von Alkohol, Aether, Terpentinöl, Mankiewicz dass Carbolwasser, das Leuchten aufhebt.

---

und Darminhalte versuchte, Phosphor und Phosphorsäure wiederzufinden, wobei er sich natürlich überzeugen musste, dass die Schwankungen im Phosphorsäuregehalte des Magen- und Darminhaltes etc. weit grösser sind als das Plus, welches nach Phosphorvergiftung auftreten kann (Journ. de Pharm. et de Chim. T. 20, p. 59 u. 136. 1874). Vergl. auch Kobert „Intoxicat".

[1]) Journ. f. pr. Ch., Bd. 66, p. 238.

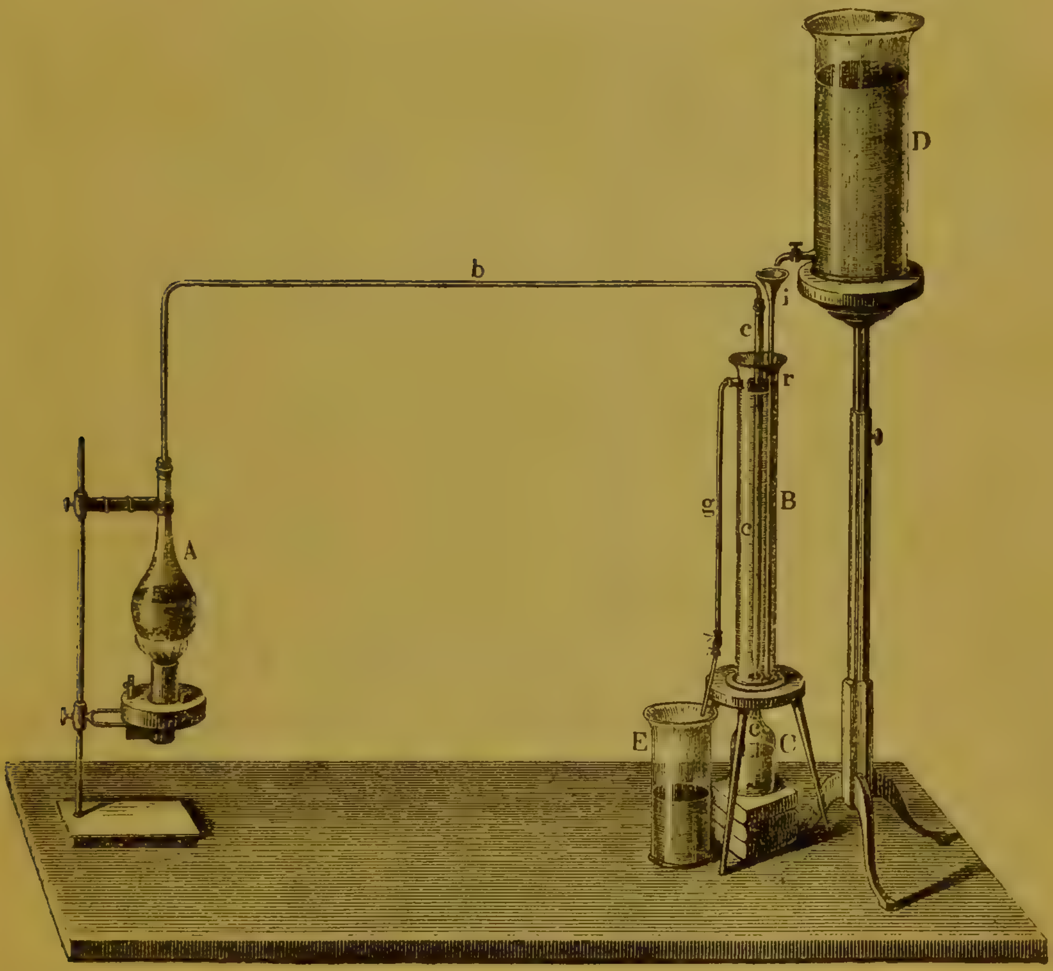
[2]) Zeitschr. f. anal. Chem., Jg. 1, p. 336. Ich mache auf diese sehr instructive Abhandlung besonders aufmerksam.

[3]) Anal. f. Phys. u. Chem., Bd. 108, p. 625. Wenn Schwanert behauptet, dass auch Bleisalze das Leuchten verhindern, so wird dem von Beckurts und Tychsen widersprochen. Einen Fall, wo Mageninhalt, trotzdem Terpentinöl als Antidot gereicht war, das Leuchten zeigte, beschreibt Labouillière.

Auch bei Quecksilber- und Kupfersalzen sah man das Leuchten ausbleiben. Würden nun auch bedeutendere Mengen von P im Destillat durch Geruch etc. erkannt werden, so könnten doch geringe Mengen sich der Beobachtung entziehen.

Ein anderer Nachtheil ist, dass das Leuchten mit einer Oxydation zu phosphoriger Säure zusammenhängt. Man möchte a priori Scheerer[1]) Recht geben, der hervorgehoben, dass kleine Mengen von P, in der mit Luft gefüllten Kochflasche übersehen werden können, dass das gebildete Oxydationsprodukt theilweise nicht ins Destillat

Fig. 1.



gelangen und eine quantitative Bestimmung dadurch erschwert wird. Aus diesem Grunde schlägt Scheerer vor, die Destillation im Kohlensäurestrome vorzunehmen und dann später das Leuchten mit der überdestillirten Flüssigkeit, die man mit atmosphärischer Luft schüttelt, sich vorzuführen. Man erreicht seinen Zweck, wenn man in das mit SO^4H^2 angesäuerte Object etwas Kalkspath in kleinen Stückchen bringt und das Erwärmen est beginnt, nachdem die frei gewordene CO^2 die atmosph. Luft verdrängt hat. So rationell indessen dieser

[1]) Anal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 112, p. 216.

Weg scheint, man wird sich nicht gern die Annehmlichkeit versagen, in dem Glasrohre des Kühlapparates das so charakteristische Leuchten der Dämpfe zu beobachten, umsomehr, als Fresenius bewiesen, dass auch beim spätern Schütteln des Destillates ein Leuchten nicht so deutlich eintritt, als er es bei dem nach Mitscherlich angestellten Versuche beobachtete (ebenfalls 1 Milligr. in 200,000 facher Verdünnung). Dagegen wird man sich die Befolgung der Scheerer-schen Modification immer für solche Fälle reserviren müssen, in denen äusserst kleine Quantitäten von P zum Nachweis kommen, oder in denen eine quantitative Bestimmung desselben vorgenommen werden soll.

Bisher haben wir nur den Fall ins Auge gefasst, dass P als solcher abgeschieden und erkannt worden. Es bleibt die Frage, wie man zu verfahren hat, **falls nur noch das Oxydationsprodukt, die phosphorige Säure, erlangt werden kann** [1]), oder falls man, nachdem man das Leuchten wahrgenommen, durch Nachweis der dabei sich bildenden phosphorigen Säure das Resultat seiner Beobachtungen bestätigen will.

Es ist hier auf eine Methode Scheerer's [2]) hinzuweisen, die wir (§. 15. 5 a) unter die Vorproben aufgenommen. Dämpfe unoxydirten P und phosphoriger Säure reduciren Silbersalze und schwärzen deshalb Streifen schwedischen Filtrirpapieres, die man mit einer Lösung von salpetersaurem oder schwefelsaurem Silber getränkt hat. Die Reaction ist so empfindlich, dass, wo sie ausbleibt, man keine weiteren Versuche auf Phosphor anzustellen braucht. Dagegen aber können ähnliche Reactionen auch bei Abwesenheit der genannten Stoffe eintreten, z. B. wenn H^2S oder Ameisensäure zugegen sind. Aus diesem Grunde empfahl Scheerer eine gleichzeitig angestellte Probe auf H^2S mittelst Bleipapier, welches durch P und phosphorige Säure nicht gebräunt wird. Fresenius und Neubauer heben hervor, dass zwar auch durch das bei Gegenwart von P entstandene Ozon mit Bleizuckerlösung getränktes Papier braun werde, dase aber diese Reaction erst langsam eintrete. Auch ein mit Nitroprussidnatrium, ebenso ein mit arseniger Säure oder mit Brechweinstein getränkter Papierstreifen würden H^2S anzeigen (§. 102), doch werden alle diese Reactionen uns im Stiche lassen, falls neben dem H^2S auch P oder phosphorige Säure vorhanden ist. Scheerer hat den Umstand, dass die beiden letzteren bei Einwirkung auf Silbersalze Phosphorsäure liefern, benutzen wollen, um diese Frage zu lösen. Man soll den Papierstreifen mit Wasser auskochen, das Silber durch HCl fällen, filtriren, im Filtrate durch molybdänsaures Ammoniak die Phosphorsäure aufsuchen, oder mit Königswasser oxydiren und im Filtrate, nachdem es im Wasserbade verdunstet war, die Phosphorsäure constatiren etc. Fresenius giebt der letzteren Methode den Vorzug, weil

---

[1]) Einen lehrreichen Fall dieser Art beschreibt Poleck im Arch. f. Ph. Jg. 1887, p. 189.
[2]) Anal. d. Chem. u. Pharm., B. 112, p. 216.

sie auch den in Form von Phosphorsilber abgeschiedenen P liefert, macht aber auch zugleich darauf aufmerksam, dass sie nur dann brauchbar ist, wenn man in einem gleichgrossen Stücke desselben Filtrirpapieres keine Phosphorsäure finden konnte.

Später hat Hager die Scheerer'sche Methode dahin modificirt, dass er das Untersuchungsobject zunächst mit Bleiessig mischte und dadurch den H^2S unschädlich machte, dann aber nach starkem Durchschütteln mit Aether den Phosphor mit Aetherdämpfen ohne Anwendung von Wärme verflüchtigte und an das Silberpapier (er nimmt Pergamentpapier, welches mit Silbernitrat befeuchtet ist) treten liess [1].

Eine ausgezeichnete Methode, um Phosphor und phosphorige Säure darzuthun, ist von Dussard [2] und Blondlot [3] mitgetheilt worden. Lässt man eine Flüssigkeit, wie sie oben beschrieben, mit Schwefelsäure gemischt, auf reines Zink einwirken, so entwickelt sich ein Gasgemenge, welches, entzündet, mit grüner Flamme oder doch mit einer Flamme, deren Kegel deutlich grün ist, brennt. Das Gasgemisch muss durch mit Kalilauge oder Brechweinstein befeuchtete Bimssteinstücke passiren, um von H^2S befreit zu werden, und das Gas darf nicht aus einer Glasspitze ausströmen, da die hier eintretende Natronfärbung der Flamme die Reaction maskieren würde. Man befestigt an der Mündung des Glasrohres die Platinspitze eines Löthrohres. Will man Spuren von P noch sichtbar machen, so hält man ein weiteres Glasrohr über die brennende Spitze in der Art, wie das beim Experiment der chemischen Harmonika geschieht, berührt auch gelegentlich die Flamme mit dem Rohr, wobei sie prachtvoll grün wird. Man kann sich zu diesem Versuche jedes Apparates nach dem Principe des Marsh'schen Apparates (§. 437, I) bedienen. So wie H^2S stören auch SO^2, AsH^3 und SbH^3 Alkohol- und Aetherdämpfe, sowie manche andere organische Stoffe die Reaction. Leitet man die Verbrennungsproducte des H^3P in starke Salpetersäure, so kann man nach Erhitzen dieser mit Ammoniummolybdat den bekannten Niederschlag der Phosphorsäure erlangen (Denigés).

Blondlot machte die Beobachtung, dass das Wasserstoffgemisch, wenn es in die (neutrale) Lösung von salpetersaurem Silber geleitet werde, einen braunen, Phosphorsilber haltenden, Niederschlag gebe, der selbst wieder, auf's Neue mit Zink und Säure in Berührung, ein grün brennendes Gasgemisch liefere. Er benutzte diesen Umstand, um die fremden Stoffe auszuscheiden, welche eine Störung der Dussard'schen Reaction herbeiführen. Der von ihm eingeschlagene Weg ist der, dass er zuerst die zu untersuchende Substanz (Speisereste, Erbrochenes, Faeces — auch Leber, Nieren, Milz, Harn, wenn sie das Leuchten nicht erkennen lassen —) mit Wasser in einen

---

[1] Pharm. Centrh. Jg. 20, p. 353 (1881).

[2] Compt. rend., T. 43, p. 1126.

[3] Journal d. Pharm. et de Chim., Ser. III. T. 40, p. 25. auch in Fresenius, Zeitschr. f. anal. Ch., Bd. I, p. 129.

geräumigen Gasentwicklungsapparat bringt, mit Schwefelsäure und Zink versetzt und die sich entwickelnden Gase in neutraler Silberlösung auffängt. Der Silberniederschlag wird, wenn nach längerem Durchleiten seine Menge nicht mehr zunimmt, abfiltrirt, ausgewaschen und nun mit reinem Zink und verdünnter H^2SO^4 geprüft. Fresenius und Neubauer haben (l. c.) den Beweis geliefert, dass trotz der Angaben H. Rose's[1]) durch Einleiten des Gasgemenges in Silberlösung ein nicht geringer Theil des Phosphors als Phosphorsilber gefällt werde (etwa $^2/_3$), ebenso, dass in dem Niederschlage eines nach der Mitscherlich-Scheerer'schen Methode dargestellten und später mit Silberlösung versetzten Destillates Phorphorsilber sei. Die genannten Autoren bringen endlich ein Verfahren in Vorschlag, bei welchem sie die Mitscherlich-Scheerer'schen und Blondlot'schen Methoden vereinigen.

Hat man durch Erlangung der in den Vorproben erwähnten Silberreaction die Vermuthung gewonnen, dass P in so geringer Menge anwesend sei, dass der Mitscherlich'sche Versuch keine zuverlässigen Erfolge verspricht, so wird die zur Hauptuntersuchung bestimmte Substanz nach der Methode von Mitscherlich-Scheerer, d. h. also in einer Kohlensäureatmosphäre der Dest. unterworfen. Leuchtet der erste Antheil des Destillates, oder lässt derselbe gar suspendirte Phosphorpartikelchen erkennen, so ist das um so besser. Wenn diese Anzeichen von der Gegenwart des P fehlen, so wird nun das Destillat mit einer Lösung von salpetersaurem Silber versetzt, um die folgenden Antheile der überdestillirten Flüssigkeit in diesem Gemische aufzufangen. Der genügend ausgewaschene Niederschlag wird dann in den Wasserstoffapparat gebracht, dessen Wasserstoff man bereits früher auf seine Reinheit durch sorgfältige Beobachtung der Flamme geprüft hat. Aus 1 Milligr. P, mit der 200,000 fachen Menge Flüssigkeit (Wasser und faules Blut) gemischt, erhielten Fresenius-Neubauer folgendes Resultat: Die ersten 400 cc. Wasserstoff, welche sich entwickelten, gaben sehr intensive Phosphorreactionen, die folgenden 400 schwächere, aber ebenfalls sehr deutliche Reactionen, die dritten 400 eben noch sichtbare Reaction. Ueber das Spectrum der grünen Phosphorflammen ist einzusehen Christofle und Beilstein's Abhandlung in Fresenius' Zeitschr. f. anal. Chem., Bd. 2, p. 465 und Bd. 3, p. 147. Ferner Hohmann in den Anal. der Phys., Bd. 147, p. 92.

Sollte bereits vor der Destillation der P grösstentheils in phosphorige Säure umgewandelt worden sein, so würde bei derselben der grösste Theil der letzteren im Destillationsrückstande bleiben. Man kann dann mit diesem Rückstande immer noch nach der Blondlot-schen Methode verfahren. Die in solchen Gemischen vorhandene Phosphorsäure bleibt unzersetzt, dagegen würde unterphosphorige Säure (etwa als Medicament genommen) wie phosphorige wirken.

---

[1]) Traité de chim. analytique, Bd. I, p. 516 (1859).

Ich halte es für fast überflüssig, auf Methoden, wie die von Lipowitz [1]), die für Fälle berechnet sind, in denen das Leuchten des P gehindert ist, näher einzugehen. Dasselbe gilt von dem Verfahren Taylor's, der mit Schwefelkohlenstoff den P aus Gemengen ausziehen will, ebenso einem Verfahren von Bastelaer, bei dem man mit Aether auszieht und nach dem Abdunsten des Lösungsmittels die Fette durch kurze Einwirkung von Ammoniak beseitigt. Bei Extraction aus Mischungen hat Hager statt Aether Petroläther benutzt, mit dem er das dickflüssige Untersuchungsobject behandelt. Der abgetrennte Petroläther lässt den P etwas langsamer verdunsten wie Aether (siehe oben), man kann aber dafür auch in parallelwandigen Gläsern eine theilweise Verdunstung des Petroläthers bei gewöhnlicher Temperatur vornehmen und endlich die letzten Tropfen auf einem flachen Teller verflüchtigen, um dabei (im Dunkeln) das Leuchten wahrzunehmen.

Einer Modification ist hier aber noch zu erwähnen, welche Dussard mit seiner Meth. vorgenommen hat und welche die Aufgabe hat, den noch im Objecte vorhandenen freien P möglichst vollständig auszuziehen, ihn in eine haltbare Verbindungsform überzuführen und später nachzuweisen. Das Object wird mit einer Mischung aus gl. Raumth. Schwefelkohlenstoff, Aether und Alkohol, welche auf je 100 cc. 0,5 Grm. Schwefel enthält, unter Umschütteln 24 Stunden macerirt, was nach Abgiessen der Schwefelkohlenstoffmischung noch 1—2 mal wiederholt wird. Die abgetrennten Schwefelkohlenstoffmischungen werden in tubulirter Retorte über Kupferdrehspänen 24 Stunden kalt aufbewahrt, später abdestillirt. Der zurückbleibende Rückstand wird auf ein Filter gebracht, mit Alkohol und Aether gewaschen und endlich getrocknet. Man hat dann ein Gemenge von Kupfer, Schwefel- und Phosphorkupfer, von denen letzteres mit Zink und Schwefelsäure Phosphorwasserstoff liefert. Den gleichzeitig entstehenden H^2S beseitigt man wie oben beschrieben worden. Die Masse von 2 Zündhölzchen (ca. 2 Milligr. Phosphor) in 60 Gr. einer Speisemischung, konnte so noch dargethan werden.

§. **142.** Hat man etwas von dem wässrigen Destillate der fraglichen Substanz zur Disposition, so möge man wo möglich etwas suspendirten P in ein Glasrohr einschmelzen und als **Corpus delicti** einreichen. Nach Wochen kann man dann durch Oeffnen der Röhre und Schütteln mit Luft den Richter von der Gegenwart der leuchtenden Dämpfe überzeugen, oder auch den Dussard-Blondlot'schen Versuch anstellen.

§. **143.** Eine Probe des wässrigen Destillates (Vers. Mitscherlich) kann man in einer Platinschale verdunsten; in dem Momente, wo das Wasser verflüchtigt ist und das Hydrat der phosphorigen Säure sich zersetzt, findet ein intensives Leuchten statt.

Einen Theil des Destillates möge man unter Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure und etwas Salpeter zur Trockne bringen, glühen und dann in der Lösung des Glührückstandes die entstandene Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammoniak oder Magnesiamixtur nachweisen.

§. **144.** Soll eine **quantitative Bestimmung** vorgenommen werden, so verfährt man, nach Fresenius und Neubauer, wie beim Mitscherlich-Scheerer'schen Versuche (§. 141), nur mit dem Unterschiede, dass das Destillat auf den Boden eines kleinen tubulirten Kolbens geleitet wird, in dem sich etwas Wasser befindet und der weiter mit einer U-förmigen Röhre verbunden ist. In letzterer befindet sich neutrale Silberlösung. Die Destillation wird 2—2½ Stunden fortgesetzt; während der feste P in dem Kochfläschchen zurückbleibt, werden die Dämpfe desselben in der U-förmigen

[1]) Anal. d. Phys. u. Chem., Bd. 90, p. 660. — Siehe auch Mulder im Arch. f. d. holl. Beitr., Bd. 2, p. 4, und Zeitschr. f. anal. Chem., Bd. 2, p. 111; sowie Klever, Ph. Zeitschr. f. Russl., Jahrg. 5, p. 386.

Röhre zurückgehalten. Man erhitzt später, indem man den Kohlensäurestrom andauern lässt, den Kolben, bis aller P in die Silberlösung übergeführt worden. Wäre bei der ersten Destillation etwas Phosphorsäure mechanisch mit übergerissen worden, so müsste diese im Kolben zurückbleiben. Der Inhalt der U-förmigen Röhre wird mit Königswasser oxydirt, nach längerer Zeit das Chlorsilber abfiltrirt, im Filtrate aber die Phosphorsäure durch Magnesiamixtur gefällt, der Niederschlag unter den in §. 65 besprochenen Cautelen abfiltrirt, ausgewaschen, geglüht und als pyrophosphorsaure Magnesia gewogen. 100 Theile entsprechen 27,928 Theilen P. Auch durch Titriren mit essigsaurem Uranoxyd könnte der Gehalt an Phosphorsäure bestimmt werden. Selbstverständlich erhält man bei der quantitativen Bestimmung immer nur einen Theil des angewendeten P [1]), kann demnach auch nur entscheiden, ob die während der Untersuchung noch vorhandene Phosphormenge hinreichen würde den Tod herbeizuführen. Man nimmt an, dass 0,05 Grm. tödlich, viel kleinere Dosen schädlich wirken. Aber die Wirkungsweise ist beim P sehr abhängig von der Vertheilung, von An- und Abwesenheit von Fetten, Galle etc.

§. 145. Hat man P nachweisen können, so ist es oft von Wichtigkeit, festzustellen, **in welcher Form** derselbe angewendet worden, ob etwa als Zündmasse der Streichhölzchen oder als Phosphorbrei. Erstere enthält meistens auch Bleisuperoxyd (Mangansuperoxyd, Mennige), deren Nachweisung man versuchen könnte. Wenn man Schwefel darthun konnte, ist zu berücksichtigen, dass einige Apotheker zur Phosphorlatwerge den P nicht als solchen verwenden, sondern in einer weichen Verbindung mit Schwefel. Mitunter wird auch zu Phosphorlatwerge Senfmehl zugesetzt. Zur Erkennung des Senfsamens sind die unter dem farblosen Epithel gelegenen, radial gestreckten, dickwandigen rothbraunen Zellen der äusseren Samenhaut beachtenswerth [2]).

Der käufliche Phosphor kann mit Arsen verunreinigt sein.

§. 146. **Phosphorige und unterphosphorige Säure** Wenn bei Befolgung der Dussard-Blondlot'schen Methode *phosphorige Säure* und *unterphosphorige Säure* zu Irrthümern Anlass bieten können, so ist zu bemerken, dass diese bei der Mitscherlich'schen Methode keine leuchtenden Dämpfe entwickeln und dass sie in beträchtlichen Dosen ertragen werden, ohne Vergiftungssymptome, ähnlich denen des P, hervorzubringen. Beide Säuren zeichnen sich durch ihre grosse Neigung, Sauerstoff aufzunehmen, aus. Sie reduciren Gold-, Silber-, Kupfersalze. Beim Erhitzen der concentrirten Säuren oder ihrer Salze bildet sich verbrennlicher Phosphorwasserstoff neben Phosphorsäure (und — bei der unterphosphorigen Säure — freier Phosphor). Zu medicinischen Zwecken wird namentlich *unterphosphorigsaurer Kalk, Natron und Eisenoxydul* benutzt. Dieselben sind in Wasser löslich, das Natronsalz auch in Alkohol. Wäre einmal ein Phosphormetall, wie *Phosphorkalium, -natrium, -calcium*, zu einer Vergiftung benutzt, so darf man nicht hoffen, im Magen- oder Darminhalte, auch nicht einmal im Erbrochenen, etwas von diesen Substanzen vorzufinden. Bekanntlich zersetzen sich diese, wenn sie mit Wasser in Berührung kommen, indem (selbstentzündlicher) *Phosphorwasserstoff* entsteht. Durch Inhalation des **Phosphorwasserstoffs** soll einmal eine Vergiftung versucht worden sein und Versuche von Briliant u. A. haben die Uebereinstimmung in der Wirkung desselben und des P ergeben. Die Vergiftung selbst würde an der Leiche chemisch wohl schwer constatirt werden können (vergl. §. 127 und §. 424). Die Blutkörperchen lösende Eigenschaft des H^3As theilt H^3P nicht. Nach Bider soll bei kurzer Einw. auf Blut H^3P das Spectr. nicht ändern, bei längerer schwinden die Bänder des Oxyhämoglob. und es tritt ein Reductionsband (595—535) auf, ähnlich wie bei H^3As und H^3Sb. In einem Luftgemische kann man schon

[1]) Siehe Schieferdecker in der Zeitschr. f. anal. Chem., Bd. 4, p. 26.
[2]) Vergl. Berg, Anat. Atlas, Tschirsch Pharmacogn. Abb. etc.

kleine Mengen dieses Gases durch den Geruch, durch die Reduction von Silber-, Kupfer- und Goldsalzen erkennen. Den Umstand, dass beim Kochen von P mit alkalischen Flüssigkeiten gasförmiger Phosphorwasserstoff entsteht, der aus Goldchloridlösung Gold abscheidet und selbst zu Phosphorsäure wird, hat Wiggers früher zur Nachweisung des P benutzt [1]).

§. **147.** Alles über den Phosphor Gesagte gilt nur von dem sogenannten **gewöhnlichen farblosen Phosphor.**

Derselbe ist bei niederer Temperatur fest, zwischen 15—20° wird er wachsweich; sein Schmelzpunkt liegt bei 44,3°; der Siedepunkt bei 290°. Uebrigens verflüchtigt sich der Phosphor, wie schon oben erwähnt, leicht mit Wasserdämpfen. In Wasser ist P sehr schwer löslich, etwas leichter in Weingeist. Aether löst etwa $^1/_{240}$ seines Gewichtes, Terpentinöl und andere ätherische Oele, fette Oele lösen mehr. Längere Zeit bei Luftabschluss auf 250—260° erwärmt, geht er in die rothe Modification über. An der Luft oxydirt sich der Phosphor schnell unter Ausstossung leuchtender Dämpfe zu phosphoriger Säure. Bei Berührung mit der Luft verwandelt er Sauerstoff derselben in Ozon (Jodkaliumstärkepapier).

Der *rothe Phosphor* leuchtet nicht und riecht nicht beim Liegen an der Luft, und gilt für den Fall der Einführung per os als nicht giftig [2]). *In Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff löst er sich nicht.* Bei 280—290° geht er wieder in die gewöhnliche Modification über. Das käufliche Präparat, welches jetzt in grosser Menge bei der Fabrikation der schwedischen Sicherheitszündhölzer verbraucht wird, enthält fast immer etwas gewöhnlichen (giftigen) Phosphor und auch Arsen (Hamberg und Ulex fanden von letzterem 0,9 %, Jolin 1 % und Jolin von ersterem 2 %).

Chloroform, Chloral, Bromoform, Jodoform und verwandte Substanzen.

§. **148. Allgemeine Bemerkungen.** Die hier genannten Stoffe werden oft, wo sie zu einer Vergiftung gedient, schon bei der Section oder doch bei der Vorprüfung sich durch ihren Geruch verrathen. Sollte dieser nicht wahrgenommen werden, so dürfte es nur dann nothwendig sein, auf sie weiter zu untersuchen, wenn an der Todesart kaum ein Zweifel besteht und gewünscht wird, eine Spur des Giftes in Theilen des Körpers, etwa im Blute, darzuthun. Es hat dies umsomehr Werth, als wenigstens Chloroform, Bromo- und Jodoform als solche in die Blutbahn gelangen und durch den Körper vertheilt werden. Dass ein Theil dieser Gifte dabei zersetzt wird, ist allerdings bekannt, aber ein anderer Theil derselben kann auch durch den Harn wieder unzersetzt abgeschieden werden (Chloroform meist nur in Spuren, aber Vitali hat doch unter 18 Urinproben eine gefunden, aus der er nach seiner später zu besprechenden Meth. etwas Chloroform abschied). Eine zeitlang ist Chlorof. im Blute also nachweisbar und das ist wichtig, da die meisten Vergift. mit ihm durch Inhalation geschehen [3]). Bei Versuchsthieren, die so getödtet werden, soll Chlorof. auch längere Zeit im Lungengewebe

---

[1]) Canstatt's Jahresbericht für Pharmacie f. 1854, p. 84.

[2]) Vergl. Nasse, Sitz. Ber. d. Rostocker Naturf. Vers. Jg. 1885, Neumann, „Exp. Stud. zur Pvergift.“ Diss. Rostock 1886.

[3]) Vergl. Pohl im Arch. f. exp. Path. B. 28 (1891) p. 239. Das Spectr. des Blutes nach Einwirk. von Chloroformdampf sah Bider nicht verändert.

vorhanden gewesen sein. Auch das Hirn absorbirt reichlich Chlorof. und es liegt ein Fall vor, wo es in diesem aufgefunden wurde, während das Blut davon frei war [1]). *Chloralhydrat* wird grossentheils schnell zersetzt und nach Musculus und Mering im Harn als *Urochloralsäure* (Trichloräthylglycuronsäure) aufgefunden. (Red. von Fehlings Lös.) Oft wird man nur noch Reste des Chloralhydrates im Mageninhalte erkennen. Nur in einzelnen Fällen hat Bar. Tiesenhausen (s. später) es auch im Blute, Harn, in der Leber, im Dünndarm noch erkannt. *Jodoform* im Blute und Harn von Personen nachzuweisen, welche hochgradige Intoxicat. darboten, ist Lustgarten gelungen. Es leuchtet ein, dass es für den Ausfall einer chemischen Untersuchung auf diese Stoffe nicht gleichgültig sein kann, ob der Tod bald nach geschehener Einführung des Giftes erfolgte, oder ob derselbe erst nach längerer Zeit, etwa einigen Tagen, eintritt. In letzterem Falle kann das ganze in den Körper gelangte Quantum wieder zersetzt oder eliminirt sein. Meistens dürfte nur dann Aussicht sein, eine dieser Substanzen nachzuweisen, wenn die Untersuchung unmittelbar nach dem Tode geschehen kann. In Leichen, die in Fäulniss übergegangen, ist die Prüfung nutzlos. Liegt die Vermuthung einer (acuten) Vergiftung mit ihnen vor, so muss darauf Bedacht genommen werden, dass die Untersuchung schleunigst vorgenommen werde. Für die Untersuchung können in diesen Fällen neben dem Inhalt und den Wandungen des Magens und oberen Darmes auch das Blut und die blutreichen Organe, namentlich auch das Hirn und der Harn, verwendet werden.

§. **149.** Die **Prüfung auf Chloroform** [2]) beginnt, wie gesagt, mit einem Destillationsversuche, bei dem man sich bemüht, möglichst viel der vermutheten Substanz, aber möglichst wenig Wasser ins Destillat zu bringen. Da Albumin und andere Bestandtheile des Blutes mit grosser Energie Chloroform zurückzuhalten vermögen, so

---

[1]) Nach Chloroformnarkose findet sich im Harn ein Körper, welcher alkalische Kupferlösung reducirt, ohne die übrigen Reactionen der Glycose zu theilen. Da Chlorof. selbst alkalische Kupferlösung reducirt, so versuchte Reichardt den Nachweis unzersetzten Chlorof. im Harn, aber mit negativem Erfolg. Gegen die Annahme, dass wirklich Glycose (Dextrose) vorkomme, spricht, dass der Harn oft optisch linksdrehend, dass er Indigo nicht reducirt und nicht der alkoholischen Gährung fähig ist. Es handelt sich wahrscheinlich um eine *Trichlormethylglycuronsäure*. Dieser reducirende Körper soll frühestens 6, spätestens 36 Stunden nach der Narcose nachweisbar sein und mehrere Tage erkennbar bleiben (Thiem und Fischer Ch. Ctrbl. Jg. 1890 p. 1094 und 1060). Im späteren Verlauf der Erkrank. wird der Harn mitunter urobilinhaltig und reich an Verb. mit unoxydirtem Schwefel.

[2]) Wo Chloroformvergiftungen beobachtet werden, suche man eine Probe des angewandten Chloroforms zu erlangen, um festzustellen, ob dasselbe rein war. Man achte namentlich auf durch Selbstzersetzung entstandenes Phosgen ($CO\ Cl^2$), auf Cl, HCl, CCl^4 etc. Unreines Chloroform ist viel gefährlicher als reines. Auch von der Darstellung her können Verunreinigungen im Chlf. vorkommen (Zersetzungsproducte des Fusels etc. — Selbst Arsengehalt ist beobachtet.).

empfiehlt es sich, den Versuch im luftverdünntem Raume vorzunehmen (siehe §. 134).

Gelingt es im Destillate einige Tropfen des im Wasser untersinkenden Chloroforms aufzufinden, so sind diese mittelst eines Capillarröhrchens aufzusaugen und für sich den Identitätsreactionen zu unterwerfen. Ist alles Chloroform im Wasser gelöst, so müssen mit dieser Mischung die Reactionen ausgeführt werden.

§. 150. Chloroform ist farblos. Siedepunkt = 62° C. Sp. Gew. = 1,5. Entzündet, verbrennt es schwierig mit grün gesäumter Flamme.

Man erkennt Chloroform an folgenden **Reactionen:**

1) Beim Erwärmen mit einem Tropfen Anilin und alkoholischer Kalilösung entwickelt es den höchst penetranten Geruch nach Isonitril.

2) Mit wenig β Naphtol und starker Kalilauge auf 50° erwärmt, giebt es nach Lustgarten schöne Blaufärbung (mitunter auch da, wo nur Wasserlösungen vorliegen).

3) Mit Resorcin und überschüssiger Natronlauge erwärmt, giebt (auch das in Wasserlösung vorhandene) Chloroform schöne Rothfärbung, die durch Säurezusatz aufgehoben wird. Erwärmt man mit sehr wenig Natronlauge und viel Resorcin, so zeigt sich prachtvolle Fluorescenz in Grün (Schwarz). Im Spectrum ersterer Reaction sieht man ein Band (560—544), das bei grösserer Conc. nach Blau sich verbreitert.

4) Chloroformwasser scheidet beim Erwärmen mit Fehling'scher Lösung Kupferoxydul aus (Reichardt).

5) Leitet man durch Chloroform haltende Mischungen Wasserstoff und entzündet diesen später, so wird nach Vitali die Flamme nach Einführung eines Kupferdrahtes blau (HCl).

6) Chlorof.-Dampf, mit Wasserdampf und Luft über glühenden Aetzkalk geleitet, wird völlig zersetzt, indem alles vorhandene Cl an den Kalk tritt. Nachdem der Kalk in Salpetersäure gelöst worden, constatirt man durch die Reaction mit Silbersalzen. Schmiedeberg [1]) hat für die **quantitative Bestimmung** des im Blut befindlichen Chloroforms folgenden Apparat empfohlen:

„Eine an beiden Enden offene, etwa 24—26 cm. lange Röhre von schwer schmelzbarem Glas, welche 10—12 mm. Durchmesser im Lichten hat, wird 5—6 cm. von einem Ende mit einem Propf von Asbest versehen und der mittlere Theil bis auf 5—6 cm. vom anderen Ende mit linsen- bis halb-erbsengrossen Stücken Aetzkalk [2]) gefüllt. Dieses letztere Ende wird mittelst eines Korkes geschlossen, in dessen Durchbohrung eine 16—18 cm. lange, 4 mm. dicke silberne Röhre in der Weise eingefügt ist, dass der innerhalb der Glasröhre liegende Theil mit seinem Ende die Kalkstücke erreicht, so dass die Mündung von diesen locker umgeben wird. An jenes Ende, welches den Asbestpfropf enthält, wird mittelst eines durchbohrten Korkes eine kurze Glasröhre gefügt. Das derartig hergerichtete Verbrennungsrohr wird mit der Silberröhre nach vorne in einen Verbrennungsofen gelegt und der Theil, welcher den Kalk enthält, von zwei Schirmen einge-

---

[1]) „Ueber die quantitative Bestimmung des Chloroforms im Blute". Inaugural-Dissert. Dorpat 1866, p. 19; vergl. auch Arch. f. Heilk. B. 8, p. 273.

[2]) Der Kalk muss durch Glühen von reinem, chlorfreien, kohlensauren Kalk (am besten aus reinem, salpetersauren Kalk gefällt) bereitet werden.

schlossen, um später ins Glühen gesetzt zu werden. Zur Aufnahme der auf Chloroform zu untersuchenden Substanzen dient ein Ballon, der das vier- bis fünffache Volum des Blutes etc. zu fassen im Stande sein muss. Eine Vorlage, die von einem Ballon von 150—200 cc. Inhalt gebildet wird, steht mit der Silberröhre in Verbindung und wird bei der Destillation in allen Fällen auf einer Temperatur von 65--70° C. erhalten, was den Zweck hat, hier einen Theil der Wasserdämpfe zu verdichten, wenn bei Siedehitze destillirt wird, ohne dass eine Verdichtung von Chloroformdämpfen eintreten kann. Von den rechtwinklig gebogenen Glasröhren, welche die Verbindung der einzelnen Theile vermitteln, geht das Zuleitungsrohr des Destillationsballons bis auf den Boden desselben herab, so dass der Luftstrom, welcher zweckmässig mittelst eines mit dieser Röhre in Verbindung stehenden Gasometers hervorgebracht wird, die im Ballon befindliche Flüssigkeit durchstreichen, sodann durch eine Röhrenverbindung, die in der Vorlage etwas unterhalb der Mitte derselben mündet, in diese und von hier in die Verbrennungsröhre gelangen muss, wo die mit demselben fortgeführten Chloroformdämpfe zersetzt werden."

143,5 Theile Chlorsilber entsprechen 39,83 Theilen Chloroform. Die **Dosis toxica** ist hier kaum anzugeben, da je nach der Persönlichkeit und Anwendungsweise das Chloroform sehr ungleich wirkt. Per os scheinen ziemlich grosse Dosen ertragen zu werden und man hat solche auch wieder neuerdings z. B. gegen Bandwurm in Anwendung gebracht [1]).

§. 151. Sollten einmal das **Elaylchlorür** (Aethylenchlorid, Liquor hollandicus), das **Aethylidenchlorid** und der sogenannte **Aran'sche Aether**, die ebenfalls als Anaesthetica hie und da benutzt werden, vorkommen, so würde die Abscheidung dieser derjenigen des Chloroforms analog sein. Auch die in §. 150. 5 angegebene Vitali'sche React. würden sie und andere in diesem Abschnitt genannte Subst. theilen. Unterscheiden würden sie sich durch folgende Eigenschaften. Elaylchlorür siedet bei 85°, Aether anaestheticus gegen 105° C. Beide werden beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge rasch zersetzt, was beim Chloroform nicht der Fall ist (Elaylchlorür giebt hiebei Aethylengas). Als Zersetzungsprodukt tritt Chlorkalium auf, das mit Silbersalpeter dargethan werden kann. Das *Chloraethyliden* siedet zwar bei 58,5° und es wird auch durch alkoholische Kalilauge schwer angegriffen, es giebt aber nicht (ebenso wenig wie Elaylchlorür) die so sehr charakteristische Isonitrilreaction des Chloroforms. Das gleichfalls als Anaestheticum benutzte **Methylenchlorid** Siedep. 40—41°, desgl. das **Methyl-** und **Aethylchlorid** (Siedep. 12°) sind schon durch ihre Leichtflüchtigkeit (Methylchlorid gasf., Siedep. — 23) vom Chloroform verschieden. Alle lassen sich leicht entzünden und verbrennen mit grüngesäumter Flamme. Aethylchlorid (Spirit. mur. aeth. oder Aetheris chlorat.) ist neuerdings wieder als örtliches Betäubungsmittel empfohlen und Methylchlorid findet auch technisch (Eismaschinen etc.) Verwendung.

Sollte man von den Anaestheticis einige Tropfen gewinnen können, so möge man einen Theil derselben als **Corpus delicti** vorlegen.

§. **152.** Das **Chloralhydrat** wird weder im Blute [2]) noch bei der Destillation unter Zusatz von verdünnter Säure in Chloroform umgesetzt. Dagegen würde bei einer unter Zusatz von Natronhydrat vorgenommenen Destillation oder nach längerem Erhitzen mit Magnesia das Chloral zu Chloroform werden. Da es aber mit Wasserdämpfen flüchtig und da es die früher für Chloroform angegebenen

---

[1]) Statistik der Chloroformvergiftungen vergl. Jacob Brit. med. Journ., Kappeler Arch. f. kl. Chir. B. 37, Borträger Vjschr. f. ger. Med. Jg. 1890, p. 360, Koppel a. a. O.

[2]) Upsala Läkareför. Förhand. Jg. 1871.

Reactionen (§. 150. 1—5) theilt, so kann es bei dem Nachweis des letzteren, wenn nicht Chloroform in Tropfen abgeschieden wurde, Irrthümer veranlassen. Man vermeidet diese, wenn man 1) einen Theil des wässrigen Destillates mit Aether ausschüttelt — Chloralhydrat hinterbleibt als fester Rückstand — und 2) nach der Destillation mit Säure noch eine solche mit Natronhydrat vornimmt. — Das Destillat muss reichliche Mengen von Chloroform enthalten. Vitali und Tornani weisen Chloral neben Chloroform nach, indem sie das erste Destillat aus angesäuerter Mischung durch conc. Schwefelsäure, welche Chloral zurückhalten soll, leiten und mit dem von der Säure nicht absorbirten Theile die Vitali'sche Reaction für Chloroform ausführen. Später wird dann mit KHO übersättigt und das Chloral als Chloroform ausgetrieben.

Durch Versuche, welche Baron Tiesenhausen [1]) ausführte, wurde dargethan, dass das Chloralhydrat auch auf dem Wege des Ausschüttelns durch Aether oder Essigäther aus Mischungen und Leichentheilen isolirt werden könne. Man macht die zu untersuchenden zerkleinerten Organe etc. mit verdünnter Schwefelsäure deutlich sauer, mengt mit 3 Raumtheilen Alkohol von 96 %, macerirt 24 Stunden, filtrirt, entfernt den Weingeist durch Abdunsten bei gewöhnlicher, oder durch Destillation bei möglichst niederer Temp. Den Rückstand befreit man durch Ausschütteln mit Petroläther von Fett und isolirt dann mit Aether etc. das Chloral. 0,005 Grm. Chloralhydrat dürfte die Minimalmenge sein, welche so aus 100 cc. Mischung wiedergewonnen werden kann. Bei Untersuchung von Blut wird die Destillationsmethode den Vorzug verdienen.

Das Chloral theilt (s. o.) die Isonitrilreaction des Chloroform ($^1/_{60000}$ Grm.). Desgl. in der Lustgarten'sche Reaction kommen Chloral und Chloroform mit einander überein ($^1/_{24000}$ Grm.). Auch die Schwarz'sche und Vitali'sche React. theilt Chloral. Will man die Fluorescenz mit Resorcin leichter erhalten, so erwärme man statt mit NaHO mit Na^2CO^3 oder Kalkwasser.

Mischt man gl. Th. Chloral, Resorcin und Aetzkalk trocken zusammen, so wird die anfangs farblose Mischung allmählig (schneller beim Befeuchten) roth, dann braun. Ersetzt man Resorcin durch Thymol, so wird die Färbung violett (Flückiger).

Mit gelbem Schwefelammon färbt sich Chloralhydr. braun und giebt beim Erwärmen rothen Niederschlag ($^1/_{9000}$ Grm. — Ogston), auch mit Calciumsulfhydrat giebt es allmählig Rothfärbung ($^1/_{1500}$ Grm. — Hirschfeld). Ebenso soll es sich beim Erhitzen mit Natriumthiosulfat und mit Nessler's Reag. färben (Jaworowski [2]).

---

[1]) Diese Erfahrungen verwendete auch Casali bei Untersuchungen von Milch etc. auf Chloralhydrat. Ann. di Chim. appl. T. 77 No. 3. — 1884. Vergl. auch Vitali und Tornani im L'Orosi, Jg. 1885.

[2]) Ph. Ztschr. f. Russl. Jg. 1894, p. 373 (ib. über einige andere React.). Die React. mit Nesslers Reag. erhielt Kromer nur bei starker Verdünnung.

Da die Zersetzung mit Normallauge glatt und fast momentan verläuft, so kann man auf Grundlage derselben nach V. Meyer und Haffter[1]) das Chloral **quantitativ bestimmen.** Man versetzt mit überschüssiger Lauge und bestimmt den Natronüberschuss *durch Rücktitriren.* 1 cc. Normallauge entspricht 0,1655 Grm. Chloralhydrat. Wenn Chloralhydrat in Begleitung einer Säure abgeschieden worden, so kann diese ohne Schaden durch reinen kohlensauren Kalk beseitigt werden, bevor man titrirt. Eine **dosis letalis** ist schwer zu fixiren, da Chloralhydrat bei verschiedenen Personen sehr ungleich wirkt. Die Pharm. germ. hat als Maximaldosis 3 Grm., aber nach Kane sollen Gaben von 1,2 Grm., ja 0,9 Grm. schon tödlich gewirkt haben (Herzkranke).

Chloral ist ein Bestandtheil verschiedener therapeutisch verwendeter Combinationen wie **Uralium** (Chloralurethan), **Hypnal** (Chloralantipyrin), **Chloralformamid, Chloralcamphor** etc. Manche derselben werden schon durch Wasser in ihre Bestandtheile zerlegt und die meisten werden bei Destillation mit NaHO Chloroform liefern.

§. **153.** Die im Chloralharn vorhandene **Urochloralsäure** kann aus dem syrupdicken Rückstande des im Wasserbade eingedampften Harnes durch eine Mischung von 2 Vol. Aether und 1 Vol. Alkohol ausgezogen werden. Nach Beseitigung des Aetheralkohols wird mit KHO neutralisirt, eingedampft und mit Alkohol von 90% gelöst, später das Kalisalz mit Aether gefällt. Wird dieses in wenig Wasser gelöst, mit HCl und Aether-Alkohol versetzt, so wird KCl gefällt. Der in Aether-Alkohol gelösten Säure entzieht man nach Verdunstung des Lösungsmittels HCl durch Silberoxyd, den Ueberschuss des letzteren durch H^2S, verdampft zum Syrup und lässt krystallisiren (v. Mering und Musculus). Oder man fällt aus dem in Wasser gelösten Rückstande des ersten Aether-Alkoholauszuges fremde Substanzen durch neutr. Bleiacetat, die Urochloralsäure durch Bleiessig. Letzteren Niederschlag zersetzt man mit H^2S, bindet die Säure an Baryt und macht sie endlich durch verd. Schwefelsäure wieder aus dem Barytsalz frei (Külz). Urochloralsäure ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich, linksdrehend. Sie reducirt alkal. Kupferlösung, entfärbt bei Gegenwart von Natriumcarbonat Indigo; die Isonitrilprobe giebt sie nicht.

§. **154. Bromoform,** welches jetzt gleichfalls als Medicament gebraucht wird, gleicht sowohl in der Wirkung wie in den Eigenschaften dem Chloroform. Sein *Nachweis* wird im Allgemeinen wie der des Chloroforms geführt werden können, wobei aber auch ins Gewicht fällt, dass Bromoform nach Binz im Harn z. Th. zu Bromiden umgesetzt wieder auftritt[2]). Die Reactionen des Chloroforms (§. 111) theilt Bromoform. Auch **Bromalhydrat** wird nach Analogie des Chloralhydrats erkannt werden können. Es theilt auch die wichtigeren Reactionen desselben, wobei besonders zu beachten, dass es beim Erwärmen mit Silbernitrat Bromsilber liefert, das, abfiltrirt, mit Chlorwasser und Schwefelkohlenstoff die Bromreaction giebt. **Bromaethyl** wird jetzt zu Narkosen gebraucht[3]). Es gehört ebenfalls zu den leicht flüchtigen Substanzen (S. P. = 38°, 8) und kann durch Destillation leicht aus den Untersuchungsobjecten abgeschieden werden. Bei der Zersetzung durch Kalk (vergl. §. 111) giebt es Bromcalcium.

Ueber *Bromäthylen und Aethylidenbromid* vergl. Kobert Intoxicat. p. 548.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. 6, p. 600 (1873). Die $^1/_{10}$ Normallauge zersetzt selbst in der Wärme schwer vollständig.

[2]) Ueber eine Vergift. vergl. Pannwitz in d. Ther. Monatsschr. Jg. 1891, p. 59.

[3]) Ueber einen Todesfall mit Bromäthyl berichtet Gleich in d. Wiener kl. Wochenschr. Jg. 1892 No. 11, über Thierversuche Löher „Ueber d. Einfl. d. Bromäthyls auf Athmung und Kreislauf". Diss. Berlin 1890.

§. **155. Jodoform,** welches in den letzten Jahren häufig als Medicament benutzt wurde, destillirt mit Wasserdämpfen gleichfalls zum Theil aus den erhitzten Untersuchungsobjecten ab. Es lässt sich aus der wässrigen Flüssigkeit, nachdem sie schwach alkalisch gemacht ist, durch Aether ausschütteln und hinterbleibt beim langsamen Verdunsten des vom Wasser getrennten Aethers mitunter in den für Jodoform charakteristischen 6seit. tafelf. Krystallen, mitunter aber auch nur undeutlich krystallisirt resp. amorph [1]). Sehr charakteristisch ist der Geruch des Jodoforms.

§. **156. Nachweis.** Erhitzt man die für Jodoform gehaltene und in ca. 3 Tropfen Alkohol gelöste Masse mit *sehr* wenig Phenol- oder Resorcinkali, so zeigt sich innerhalb einiger Secunden am Boden eine schwache röthliche Abscheidung, welche sich in wenig verdünntem Weingeist mit schön carminrother Farbe löst (Rosolsäure). 0,2—0,3 Milligrm. Jodoform sollen nach Lustgarten diese Reaction deutlich liefern. In 50 cc. *Harn* konnte Lustgarten [2]) durch Destillation etc. und Anwendung dieser Reaction 2—3 Milligrm., in ebensoviel *Blut* (falls er vor der Destillation wenig Alkali zusetzte), 4—5 Milligrm. nachweisen. Jodof. giebt die Isonitrilreaction und die Rothfärbung mit Resorcin und NaHO wie Chlorof. Mit conc. Kalilauge und β Naphtol auf dem Uhrgläschen erhitzt, wird es nur für kurze Zeit blau und grün gefärbt. Beim Kochen mit conc. Lösung von $AgNO^3$ entsteht AgJ.

Zur weiteren Bestätigung des Jodoform kann man auch einen Theil der mit Aether ausgeschüttelten Masse durch Schmelzen mit Kalihydrat zersetzen und im Rückstande die Jodreaction (§. 36) vornehmen.

Das als Ersatz des Jodoformes benutzte **Jodol** (Tetrajodpyrrol) bildet ein gelbliches Pulver, schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Es färbt beim Erwärmen mit Schwefelsäure diese grün, dann violett und braun (am Besten bei Gegenwart von wenig Fe^2Cl^6) und giebt in alkoholischer Lösung mit Quecksilberchlorid grüne Färbung. Mit Schwefelsäure, welche etwas Chromsäure enthält (0,02 $K^2Cr^2O^7$, 10 cc. Wasser, 30 Grm. SO^4H^2), wird es roth. Mit Wasser und einem Tropfen Eisenchlorid im Wasserbade ausgetrocknet, hinterlässt es dunkelgrünen Rückstand (Flückiger). Jodol löst sich in lineolhaltenden äth. Oelen.

Alkohol, Aether, Ester, Aldehyde, Ketone der Fettreihe.

§. **157. Allgemeine Bemerkungen.** Von der Mehrzahl dieser Substanzen darf erwartet werden, dass sie schnell resorbirt und zum grössten Theil im Körper zersetzt werden. Nur ein kleiner Antheil einzelner wird unzersetzt den Körper durch die Expirationsluft, den Harn etc. verlassen (Alkohol, Aether). Dass einzelne, abgesehen

---

[1]) Nach Einführung kleiner Jodoformmengen in den Körper tritt das Jod derselben in den Harn vorzugsweise in Form von Jodkalium über, nach toxisch wirkenden Quantitäten sahen Harnack und Grundler auch organische Verbindungen durch den Harn abgeschieden, deren Jod erst nach dem Einäschern nachgewiesen werden konnte.

[2]) Ztschr. f. anal. Chem. B. 22, p. 97 u. p. 467. Monatshefte f. Chem. B. 3, p. 715.

vom Mageninhalt eine Zeit lang in Organen des Körpers (Blut, Hirn) nachweisbar bleiben, ist sicher[1]) und einzelne können auch das Blut, den Harn in charakteristischer Weise verändern (Methämoglobinämie und Methämoglobinurie — bei Pferden — nach Paraldehyd; Methämoglobinurie nach Amylnitrit).

Aether, der in einzelnen Gegenden statt des Alkohols als Berauschungsmittel und häufiger als Ersatz des Chloroforms als Anaestheticum gebraucht wird, kann bei directer Einwirkung auf Blut Blutkörperchen lösen und Fibringerinnung veranlassen.

Zum **Nachweis von Alkohol und Aether** hat man das Verhalten dieser Flüssigkeiten gegen ein Gemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure benutzt, welches sie beim Erwärmen, selbst dort, wo sie nur in geringer Menge mit viel Wasser zusammen vorliegen, intensiv grün färben, Aber zu derselben Reaction sind auch eine grosse Menge anderer flüchtiger organischer Stoffe geeignet. Es kann dieser Prüfungsmethode nur dann Werth beigelegt werden, wenn es gelingt, auch vor Anstellung des Versuches durch den Geruch nach Alkohol oder Aether, und durch den nach Aldehyd oder Essigsäure nach der Oxydation untrügliche Anzeichen für sie zu erlangen. Dasselbe gilt von der Brennbarkeit beider, die sich beim Alkohol durch wenig leuchtende, blaue, nicht russende Flamme, beim Aether durch mehr leuchtende, etwas russende Flamme bethätigt.

Nach Taylor werden in einem Glasrohre befindliche (vorher ausgeglühte) Asbestfasern mit einem Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und einer Solution von saurem chromsaurem Kali befeuchtet, worauf man die Dämpfe der abdestillirten alkoholischen Flüssigkeit durch das Rohr wandern lässt. Es müsste die grüne Farbe des Chromoxydsalzes und der Aldehydgeruch bemerkt werden. *Schwefelwasserstoff* müsste mittelst der Nitroprussidnatrium-Reaction ausgeschlossen werden (§. 102).

1) Etwas des alkoholhaltigen Destillates kann man auffangen und unter eine Glasglocke bringen, unter der sich reiner Platinmohr befindet; auch hier würde der Geruch nach Aldehyd, beziehungsweise Essigsäure, allmählig hervortreten. Um sehr geringe Mengen von Alkohol, namentlich im Blute oder in Organen des menschlichen Körpers aufzusuchen, empfiehlt Buchheim [2]) folgendes Verfahren. Der verkleinerte Körpertheil wird in eine tubulirte Retorte gebracht, die höchstens zur Hälfte davon gefüllt wird und durch verdünnte Kalilösung genau neutralisirt. Die Retorte wird in ein

---

[1]) Vergl. Schulinus „Untersuchung über die Vertheilung des Weingeistes im Thierkörper". Dissert. Dorpat 1865; auch eine Mittheilung desselben im Arch. f. Heilk., 1866, p. 97; ferner Sulzynski „Ueber die Wirkung des Alkohols, Chloroforms und Aethers". Dissert. Dorpat 1865. Aldehyd scheint bei der Zersetzung des Alkohols im Körper nicht zu entstehen, da dasselbe in der Exspirationsluft nicht nachgewiesen wurde, während direct in den Organismus eingeführtes Aldehyd schnell in dieser auftreten soll (Albertoni Ch. Ctrbl. Jg. 1887, p. 1228 und p. 1562).

[2]) Ch. Ctrbl. 1854, p. 428. Vergl. auch „De demonstratione spiritus vini in corpus ingesti". Dissert. Inaug. Autore E. Strauch. Dorpat 1852.

Wasserbad oder Chlorcalciumbad so eingelegt, dass ihr Hals nur wenig geneigt ist; dieser ist so weit abgesprengt, dass man ein Platin-Schiffchen mit Platinmohr einschieben kann. An jedes Ende desselben wird ein mit Wasser befeuchtetes Stück blaues Lackmuspapier gelegt, so dass ihr Ende den Platinmohr berührt. Sobald sich beim Erwärmen die ersten Tropfen im Hals der Retorte zeigen, müsste, falls Weingeist vorhanden wäre, dieser durch Platinmohr zu Aldehyd und Essigsäure oxydirt worden sein. Es müsste dann das Lackmuspapier hinter dem Schiffchen geröthet werden, während das vor demselben befindliche Stück ungeröthet bliebe.

2) Ist es möglich, wenn auch nur einen Tropfen essigsäurehaltiger Flüssigkeit zu erlangen (Auswaschen des Platinmohr mit Wasser), so neutralisire man die Lösung mit Kali und trockne nach Zusatz von einigen Körnchen arseniger Säure aus. Der trockne Rückstand wird im Glasröhrchen (vergl. §. 439 und 70. 2) erwärmt, um den Geruch nach Kakodyl zu bekommen.

3) Die Probe mit der Chromsäuremischung, sowie die mit Platinmohr würden auch bei Abwesenheit von Alkohol eintreten, falls etwa Aether vorhanden wäre. Gleiches gilt von der von Dawy empfohlenen Reaction mit heissgesättigter Lösung von Molybdänsäure in concentrirter reiner Schwefelsäure. Sind in einem Tropfen des Destillates aus Leichentheilen etc. nur Spuren von Alkohol, so giebt es mit 1—2 Tropfen des bez. Reagens tiefblaue Färbung.

4) Eine sehr empfindliche Reaction für Alkohol ist die von Lieben empfohlene *Jodoformprobe* [1]). Destillate, in denen nur Spuren von Alkohol vorhanden sind, geben mit etwas Kalilauge und soviel Jod, dass die Flüssigkeit gelbbraun gefärbt bleibt, versetzt, in kurzer Zeit neben dem Geruch des Jodof. einen gelblichen Niederschlag, den man unter dem Mikroskop erkennt (§. 155). Auch diese React. tritt bei vielen anderen Stoffen ein. (Aether im reinen Zustande giebt kein Jodoform). Lieben erhielt mitunter im Destillate alkoholfreien Harnes die Reaction (Aceton §. 160). Mit dem Destillate normalen Menschenblutes habe ich dieselbe nicht erlangt, wohl aber mit dem aus menschlichen Leichen gewonnenen Blute, wenn vor dem Tode Weingeist genommen war, oder wenn es Aceton enthielt.

5) Flüssigkeiten mit geringen Mengen Alkohol verwandeln Chlorbenzoyl in benzoësaures Aethyl. Letzteres wird durch Kalilauge nicht zersetzt, während sie das überschüssige Chlorbenzoyl zersetzt. Der Geruch des benzoësauren Aethyls tritt bei Verdünnungen 1 : 100 sehr deutlich, schwach selbst bei 1 : 1000 ein. (Berthelot.)

6) Bringt man nach Vitali Alkohol mit etwas Schwefelkohlenstoff und Kali zusammen, so dass Xanthogensäure entsteht und fügt zu dieser Mischung dann molybdänsaures Ammon und etwas verd. H^2SO^4, so zeigt sich Rothfärbung (Beim Aceton und Aldehyd gleichfalls). Wasser mit 5 % Alkohol gab die Reaction

---

[1]) Annal. d. Chem. und Pharm. Supp. 7, p. 218 u. p. 377.

noch befriedigend. Am besten gelang sie mir, wenn ich einige Tropfen der Weingeistmischung mit wenig festem Kalihydrat und 2—3 Tropfen CS^2 versetzte, dann gut durchrührte, bei Zimmertemperatur auf Schälchen stehen liess, bis die grössere Menge des überschüssigen CS^2 verflüchtigt war, nun einen Tropfen Ammoniummolybdatlösung (1:10) und verd. H^2SO^4 (1:8) bis zu stark saurer Reaction hinzusetzte. Stärkeren Weingeist kann man mit Kali und CS^2 bei 50° bis zum Trockenwerden erwärmen, dann etwas Wasser, Molybdat und Säure hinzubringen. So gelingt die Reaction mit 1—2 Tropfen Weingeist von 16—20 %. In der Wasserlösung des Xanthogenates bewirkt $CuSO^4$ gelben Niederschlag.

§. **158. Eigensch.** Sollten Alkohol und Aether einmal in grösserer Menge zu erwarten sein, dann würde sich der Versuch empfehlen, durch Rectification der zuerst gewonnenen wasserreichen Destillate mit Chlorcalcium oder Aetzkalk sie in concentrirtere Form zu bringen, um sie als **Corpus delicti** vorzulegen.

Der **Alkohol** ist eine farblose Flüssigkeit. Sp. Gew. des wasserfreien Alkohols bei 20° = 0,791. Siedepunkt desselben = 78°, 41.

Wird Alkohol auf trockne Chromsäure getröpfelt, so entzündet er sich, indem diese zu Chromoxyd reducirt wird. Mischt man einen Tropfen Alkohol mit 2 Tropfen SO^4H^2 und etwas gepulv. Natriumacetat, so muss beim Erwärmen der Geruch des Essigäthers bemerkt werden.

Die verdünnte Lösung des Weingeistes giebt mit unterchlorigsauren Salzen (Chlorkalk) Chloroform. Osmiumhypersäure wird durch Weingeist reducirt. Kalium und Natrium lösen sich in Alkohol unter Entwickelung von Wasserstoff zu krystallinischem Alkoholat.

Aether ist wasserhell, dünnflüssig. Sp. Gew. = 0,7155 Siedepunkt = 35,66° C.

Der flüchtige Charakter beider, die Schwierigkeit, die es hat, kleine Mengen Alkohol und Aether rein zu gewinnen, bringen es mit sich, dass eine **quantitative Bestimmung** unmöglich wird. Höchstens könnte man aus dem spec. Gewicht der wasserhaltigen Destillate sich Rückschlüsse auf die Menge des in ihnen vorhandenen Alkohols erlauben.

Als **Dosis let.** bezeichnet man 60—180 Grm. abs. Alkohol.

§. **159.** Die Beurtheilung der Frage, ob der Weingeist, den man abgeschieden, in so **concentrirter Form** in den Körper gelangte, dass durch diese der Tod bedingt war, wird vorzugsweise dadurch zu lösen sein, dass man die Beschaffenheit der Schleimhäute im Oesophagus und Magen berücksichtigt: ob hier Anzeichen vorhanden, die eine unter Einfluss des starken Alkohols geschehene Entzündung beweisen können.

Ist Alkohol irgendwo nachgewiesen, so fragt es sich, ob derselbe nicht im Untersuchungsobjecte nachträglich habe entstehen können (Zucker etc.). Die Möglichkeit einer solchen Entstehung kann für Speisereste, Erbrochenes u. dergl. nicht geläugnet werden. Der Beweis, dass dies geschehen, ist sehr schwierig, denn die zugleich vorhandenen Hefezellen können auch in alkoholfreien Objecten anwesend sein.

Ob bei der Zersetzung, die nach dem Tode in einzelnen Organen des thierischen Körpers eintritt, normal oder abnorm Alkohol entstehe, scheint noch nicht endgültig festgestellt zu sein.

§. **160.** Im Harn (und Schweiss) einzelner Personen — namentlich bei gewissen Krankheiten — finden sich auch deutlich nachweisbare Mengen von **Aceton**, die häufiger für Alkohol gehalten wurden, da Aceton mit Kalilauge und Jod gleichfalls einen gelben jodoformartigen Niederschlag (bei 0,000001 Grm.) giebt. Als Unterschied von dem des Alkohols wird für

dieses Praecipitat angegeben, dass es aus Destillaten von Harn etc. bei grösserer Verdünnung und *amorph* fällt[1]), während es wie Jodoform riecht. Im normalen Harn nimmt Jaksch einen Gehalt von höchstens 0,01 Grm. Aceton pro Tagesmenge an, pathologisch könne der Gehalt pro die auf 0,5 Grm. ansteigen. Zum Unterschied von Aceton und Alkohol dient, dass der Jodoformniederschlag des Acetons auch dann entsteht, wenn anstatt Alkalilauge Ammoniak angewendet wird (Gunning), ferner dass ersteres mit Nitroprussidnatrium und Natron roth wird, dann auf Zusatz von Essigsäure weinroth und zuletzt violett. (Empf. Gr. bei 0,00025 Grm.) **Aldehyd** verhält sich zunächst dem Aceton ähnlich, es wird aber die Färbung nach Zusatz von Essigsäure abgeschwächt und beim Erwärmen in Grün umgewandelt. In Bezug auf diese von Legal und Le Nobel angegebene **Acetonprobe** ist zu bemerken, dass auch andere ketonartige Körper, desgl. Phenole wie Parakresol u. A., ferner Kreatin und Kreatinin (die aber bald gelb und mit Essigsäure nicht violett werden) mit Nitroprussidnatr. roth werden. Dass Aceton mit dem Alkohol die Vitali'sche Xanthogenreaction theilt (namentlich wenn zuletzt sehr wenig Molybdat und verd. Schwefelsäure angewendet wird), wurde schon in §. 157. 6 gesagt. Aber zur Unterscheidung von Alkohol kann wieder die von Penzoldt u. A. angegebene Probe mit Orthonitrobenzaldehyd dienen. Letzteres wird in heissgesättigter Wasserlösung (nach d. Erkalten) auf Zusatz von Aceton und etwas Natronlauge anfangs gelb, dann grün und scheidet nach ca. 10 Minuten blauen Niederschlag (Indigo) aus, den man bei sehr geringer Menge durch Chloroformausschüttelung sich erkennbar macht (cc. 1,6 Milligrm. in 10 cc. Wasser erkennbar). Nicht immer zuverlässig erscheint die Probe von Reynolds. Aceton soll die Fällung von Quecksilberoxyd aus $HgCl^2$ mit KHO verhindern und dieses nach dem Filtriren durch Schwefelammon schwarz gefärbt werden. Das HgO ist mitunter so fein vertheilt, dass es durchs Filter geht und dann die Reaction mit Schwefelammon vortäuscht. Auch die bekannte Fuchsinprobe — Aceton stellt, ähnlich wie Aldehyde, die durch SO^2 aufgehobene Rothfärbung einer Fuchsinlösung wieder her — ist bei kleinen Mengen von Aceton nicht zu brauchen. Sie soll bei Gegenwart von Acetal den Dienst versagen (Gayon). Auch gegen die Reaction mit Diazobenzolsulfonsäure, die übrigens schon mit 0,01 Milligrm. gelingt — beim Erwärmen unter Zusatz von Natronlauge tritt Rothfärbung (bei Aldehyd Violettfärbung) ein — ist zu bemerken, dass sie auch z. B. mit Phenol, Resorcin und Acetessigäther erhalten wird.

Will man im *Harn* kleine Mengen von Aceton aufsuchen, so ist meistens nöthig, dass ein Theil des Harnes abdestillirt und in diesem die Reaction ausgeführt wird. Dabei ist allerdings zu bemerken, dass das Aceton durch Zersetzung von **Acetessigsäure** entstanden sein kann, die z. B. bei Diabetes etc. häufig im Harn vorkommt und in diesem durch ihre Rothfärbung mit Eisenchlorid erkannt wird[2]).

§. **161.** Ist eine Vergiftung mit Weingeist nachgewiesen worden, dann kann die Frage aufgeworfen werden, ob die genossene alkoholische Flüssigkeit nicht **fremde Stoffe** enthalten habe, denen die Wirkung ganz oder vorzugsweise zugeschrieben werden müsse.

Derartige fremde Stoffe könnten von einer mangelhaften Reinigung der alkoholischen Flüssigkeit hergeleitet werden (Kupfersalze, Fusel), oder

---

[1]) Vergl. Mandelin in den Sitz.-Ber. d. Dorpat. Nat. Ges. Jg. 1884, Jaksch Ztschr. f. phys. Chem. 1883 B. 6, p. 541 und Ztschr. f. klin. Med. B. 5 H. 3, Zoepffel „Ueber d. klin. gebr. Meth. d. qual. und quant. Best. des Acetons". Diss. Dorpat 1893 (hier auch vollst. Lit. Nachw.).

[2]) Aus Alkohol und Glycose entsteht nach Albertoni im Körper kein Aceton, wohl aber aus *Isopropylalkohol.* Aceton ist übrigens nicht sehr giftig; es wird in grossen Dosen ertragen und tritt erst nach bedeutenden Gaben im Harn wieder auf.

in betrüglicher Absicht beigemischt sein (Methylalkohol), oder Zusätze darstellen, die man zum Zwecke der Denaturirung gemacht, oder in der Absicht, ein bestimmtes Aussehen, bestimmten Geschmack oder gewisse Wirkungen zu ertheilen. Hieher gehören die Farben, die ätherischen Oele und verwandte Stoffe, die man bei Liqueuren verwendet; endlich würden wir hieher gewisse bittere medicamentöse Stoffe, wie z. B. Aloë, Lärchenschwamm, Myrrha u. dergl. (§. 412 ff.) rechnen müssen.

§. 162. **Fuselartige Verunreinigungen**, die einem Weingeist von dem Rohmaterial anhaften, lassen sich chemisch schwer constatiren. Wenn auch oft der Geruch solcher Proben über die Anwesenheit der fremden Substanz ausser Zweifel lässt, so ist letztere doch meist in zu geringer Menge vorhanden, um isolirt werden zu können.

Am leichtesten dürfte noch der Nachweis des **Kartoffelfusels** (Amylalkohols) gelingen, da dieser in Folge seines hohen Siedepunktes (132°) auch durch Ausschütteln nach Wasserzusatz mittelst Chloroform vom Weingeist getrennt werden kann. Er ist ausser durch seinen Geruch durch die Fähigkeit charakterisirt, beim Erwärmen mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure in Baldriansäure überzugehen. Letztere mit Natron gesättigt, das trockne Salz mit Alkohol und Schwefelsäure erwärmt, liefert den bekannten Geruch nach Himbeeräther. Die durch Chlorof. erlangten Fusel-Rückstände geben, je nach der Menge derselben, schmutzigrothe (1 : 1), kirschrothe bis violette (2 : 1), blaue (6 : 1) und grüne Färbungen und die React. mit SO^4H^2 kann auch in dem aus *Kartoffeln* oder *Rüben* bereiteten Weingeist versucht werden, indem man 2 Vol. desselben über 1 Vol. SO^4H^2 schichtet (rothe Zonenreact.). Bringt man zu dem ausgeschüttelten Fusel etwas Diamidobenzol und stellt damit ins Dunkle, so entsteht (nach Uffelmann) deutliche Gelbfärbung, hervorgerufen durch im Fusel vorhandenes Furfurol [1]). Setzt man zum Fuselrückstande 1 %tige wässrige Methylviolettlösung, welche durch Salzsäure grün gemacht ist, so erkennt man bald röthlichblaue Tropfen auf der wässrigen Flüssigkeit (Lösung von Methylviolett in Amylalkohol). Mischt man je 10 Tropfen furfurolhaltigen Alkohols und farblosen *Anilins* oder essigs. Xylidins mit 4—5 Tropfen Salzsäure, so zeigt sich gleichfalls rothe Färbung (Förster).

Bei einer Probe Weingeist, die nach dem Tode aus einer Leiche gewonnen, wird der chemische Nachweis eines Fuselgehaltes aus bereits früher angegebenem Grunde wohl nicht immer möglich sein. Die Mehrzahl der oben angegebenen React. wird nur dann Nutzen gewähren, wenn keine äth. Oele, Essenzen etc. dem Spiritus zugesetzt waren.

Furfurol ist nach Cohn, subcutan angewendet giftig, per os in den vollen Magen gebracht, soll es nicht schädlich wirken.

Wie weit Fuselbeimengungen die schädliche Wirkung des Alkohols vermehren, ist trotz der sehr umfangreichen Literatur dieses Gegenstandes noch nicht genau festgestellt. Wenn auch einzelne dieser Beimengungen, für sich angewandt, sicher giftig wirken, so muss doch darauf aufmerksam gemacht werden, dass Dank der grossen Fortschritte, welche die Branntweinindustrie zu verzeichnen hat, der im Handel zugängliche Schnaps schon augenblicklich sehr arm an Fusel ist. Von 265 Sorten Branntwein aus allen Theilen Deutschlands, welche 1888 im Reichs-Ges.-Amte untersucht worden sind, waren 33 (12,4 %) fuselfrei, 38 (14,5 %) hatten bis 0,1 Vol. %, 46 (17,3 %) 0,1—0,2 Vol. %, 30 (11,3 %) 0,2—0,3 Vol. %, 36 (13,5 %) 0,3—0,4 Vol. %, 39 (14,7 % 0,4—0,5 Vol. %, bei 64 Branntweinen und Liqueuren, welche ich in Dorpat durch Herrn Dr. Klemm prüfen liess, waren fuselfrei 6 (9,4 %), bis 0,1 Vol. % haltend 4 (6,3 %); 0,1—0,2 Vol. % enthielten 10 (15,3 %), 0,2—0,3 Vol. %, 13 (20,3 %), 0,3—0,4 Vol. %, 13

[1]) Vergl. Archiv für Hygiene Jg. 1886, p. 229, Marquardt Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 1882, p. 1665, Allen und Chettaway chem. Ctrbl. Jg. 1891, II, p. 89, Neumann-Wender ib. I, p. 471 und ib. Jg. 1893, I, p. 265.

(20,3 %), 0,4—0,5 Vol. %, 9 (14,1 %). Alle diese Zahlen sind auf 100 %tig. Alkohol des Branntweines berechnet. Baer nimmt für Trinkbranntweine 0,3 % Fusel als Grenzzahl an (d. h. 0,86 % auf 100 %tig. Alkohol), Traube und Bodländer haben als Grenzzahl 0,1—0,5 % des Branntweins (10,43 des 100 %tig. Alkoh.). Erstere Grenzzahl wurde in Deutschland nur 4 mal, in Dorpat 1 mal, letztere Grenzzahl in Deutschland 71, in Dorpat 16 mal überschritten, d. h. selbst nach der strengeren Traube-Bodländer'schen Annahme waren in Deutschland 73 %, in Dorpat 75 % der Branntweine als zulässig zu bezeichnen.

Zur Ermittelung des Fuselgehaltes, auf die ich hier nicht weiter eingehen kann, ist augenblicklich noch das Verfahren von Röse zu empfehlen [1].

§. **163**. Aehnlich wie Alkohol kann auch **Essigäther** aufgesucht werden. Derselbe ist von obstartigem Geruch, mit cc. 10 Vol. Wasser mischbar, sp. Gew. 0,90, Siedep. 74°. Durch mehrstündiges Erwärmen mit Barytwasser in Druckflaschen wird er zu Alkohol und Baryumacetat zerlegt, welches letztere nach dem Austrocknen durch die Kakodylprobe (§. 70. 2 und §. 157. 2) erkannt werden kann.

Auch **Aethylnitrit** (Spiritus nitrosus) und **Amylnitrit** (vergl. §. 157) können ähnlich isolirt werden. Bei der Zersetzung mit Barytwasser (siehe Essigäther) würden sie resp. Aethyl- und Amylalkohol neben Baryumnitrit ergeben, von denen letzteres nach §. 54 geprüft werden kann.

Zur Erkennung des Aethyl- und Amylnitrites würde man auch recht gut die beim Phenol §. 185. 9 zu besprechende Probe benutzen können. Amylnitrit bewirkt im Blute damit vergifteter Thiere die Bildung von Methaemoglobin (siehe auch Bider a. a. O. und Koppel a. a. O.) Für **Acet-Aldehyd** sind schon im §. 160 einige Reactionen angegeben. Man kann ferner noch zur Erkennung sein Verhalten gegen Silberoxyd, welches theils reducirt, theils in das durch die Kakodylprobe nachweisbare Silberacetat umgewandelt wird, benutzen.

Paraldehyd (conf. §. 157) wird schon durch Destillation mit verd. Schwefelsäure in Aldehyd zurückverwandelt und kann dann wie dieses erkannt werden.

Ueber *Aceton* ist bereits in §. 160 das Erforderliche gesagt [2].

Nachdem nun auch das **Formaldehyd** häufiger praktische Verwendung, u. a. als Antisepticum, gefunden, werden auch mit ihm gelegentlich Ver-

---

[1]) Vergl. Ber. d. 4ten Wandervers. der fr. Verein. Bayrischer Vertr. d. angew. Chemie 1885. Arbeiten aus d. Kaiserl. Reichs-Ges.-Amt B. 4, 1889. Klemm „Ueber d. Fuselgeh. d. Trinkbranntweine". Diss. Dorpat 1890 (zahlr. Lit. Nachw.). Ueber die Wirkungen des Amylalkohols und seiner Homologen vergl. Meissner in der Berl. klin. Woch. Jg. 1891, p. 819, Swain Brit. med. Journ Jg. 1891, p. 903. Dujardin-Baumetz u. Audigé im Bullet. gen. de ther. Jg. 1875 und Compt. rend. Jg. 1876. Schneegans u. von Mering in den Ther. Monatsheften Jg. 1892. Letztere Autoren weisen nach, dass *primäre* Alkohole weniger narkotisch als *secundäre* und diese weniger als *tertiäre* wirken. Tertiäre Alkohole haben schwächere Wirkungen, wenn am tertiären C-Atom Methyl, als wenn an demselben kohlenstoffreichere Radicale (Aethyl) gebunden sind. Ueber das sog. *Amylenhydrat* vergl. von Mering in den Ther. Monatsheft. Jg. 1887, p. 249 und Dietz in der Deutsch. Med. Ztg. Jg. 1888, No. 18. Amylenhydrat soll bei Kaninchen (nicht aber beim Menschen und Hunde) als gepaarte Glycuronsäure zur Abscheidung kommen. Siehe auch Harnack und Meyer in der Ztschr. f. klin. Med. Jg. 1894, B. 24, p. 374.

[2]) Ueber *Ketone* und *Acetoxime* vergl. Paschkis u. Obermayer „Pharmacol. Unters. über Keton u. Acetoxime", Leipzig 1892, über Acetal von Mering Berl. kl. Woch. Jg. 1882, p. 648 und Kobert a. a. O.

giftungen vorkommen[1]). In der Regel findet sich dieses Aldehyd in Lösungen mit 30—50 % im Handel. Es wird durch Oxydation leicht zu Ameisensäure (conf. §. 70), theilt mit dieser und anderen Aldehyden die Reaction gegen Silbersalze und wirkt wie Acetaldehyd gegen Anilin, indem es (noch bei 1:200000) in wässriger Lösung desselben allmählig eine weissliche Trübung hervorruft (Anhydroformaldehydanilin). Erwärmt man Lös. von Formaldehyd mit Dimethylanilin und verd. SO^4H^2 auf dem Wasserbade cc. $^1/_2$ Stunde, treibt dann nach Zusatz von Alkali das übersch. Dimethylanilin aus, so wird das entstandene Tetramethyldiamidodiphenylmethan mit Essigsäure und PbO^2 blau (Trillat).

Anstatt des gasf. Formaldehydes wird häufig auch das ihm polymere feste **Trioxymethylen** verwendet, welches leicht in ersteres zurückverwandelt werden kann und auch ihm ähnlich wirken soll. Dieses schmilzt bei 170—172°.

§. 164. Um **Methylalkohol** zu erkennen, oder Weingeist auf denselben zu untersuchen, löst man $1^1/_4$ Grm. saures chromsaures Kali in $1^1/_4$ Grm. Wasser, mischt 30 Tropfen des fraglichen Weingeistes mit 20 Tropfen conc. SO^4H^2 und mengt beide Flüssigkeiten mit einander. Nach 10 Minuten wird mit Kalk neutralisirt, filtrirt, das Filtrat mit essigsaurem Blei versetzt so lange ein Niederschlag erfolgt. Auch dieser wird abfiltrirt, das Filtrat auf $7^1/_2$ Grm. verdunstet, mit etwas Essigsäure und salpetersaurem Silber bis fast zum Sieden erhitzt. Wäre Methylalkohol vorhanden gewesen, so hätte Ameisensäure entstehen müssen, die ihrerseits Silber reducirt[2]). Eine andere Probe besteht darin, dass man auf 2 Grm. Flüssigkeit 8—9 Tropfen folgender Mischung (Quecksilberjodid 0,972 Grm. und Jodkalium 1,62 Grm. in 30 Grm. Wasser und 30 Grm. Kalilauge gelöst) setzt und dann Kalilauge im Ueberschuss. Der anfänglich entstehende Niederschlag soll sich, falls Holzgeist vorhanden, beim leichten Erwärmen lösen, sonst nicht. Die Lösung wird in 2 Theile getheilt, ein Theil zum Sieden erhitzt, sie liefert dickflockigen gelbweissen Niederschlag. Der zweite Theil giebt, mit Essigsäure versetzt, den Niederschlag schon in der Kälte[3]).

Die Unterscheidung des reinen Methylalkohols vom gewöhnlichen Weingeiste durch den Geruch hat ihre Schwierigkeiten. Da aber das Präparat für gewöhnlich im Handel unrein vorliegt und zwar mit brenzlich riechenden Beimengungen, so ist dieser käufliche Holzgeist leicht zu erkennen. Holzgeist giebt die Jodoformreaction nicht; nur Beimengungen von Weingeist, Aldehyd, Aceton u. dergl. würden sie hervorrufen.

Methylalkohol siedet bereits bei 58°, 6; sein spec. Gew. ist (bei 0°) = 0,8142. (Vork. in denaturirtem Spiritus.)

Allylalkohol siedet bei 96—97° Spec. Gew. = 0,8573[4]).

Vinylalkohol, der auch als Beimengung käufl. Aethers (neben H^2O^2 an der Luft entstanden) Beachtung verdient, bräunt sich mit Kalihydrat und giebt nach Zusatz zu einer Mischung aus 4,5 Vol. gesättigter Lösung

---

[1]) Bei Kaninchen sollen Gaben (per os) von 0,8 Grm. pro Kilo tödlich wirken. Es coagulirt Eiweiss und Blut. Ueber Wirk. auf Bacterien und Schimmelpilze vergl. Wortmann Circ. von Meister, Lucius und Brüning 1894.

[2]) Vergl. Zeitschr. für Chem. Jg. 2, p. 190; ferner Zeitschr. für anal. Chem. Jg. 4, p. 140. Zur Nachweisung von Aethylalkohol neben Holzgeist erhitzt man mit 2 Raumtheilen conc. Schwefelsäure und leitet die entstehenden Dämpfe in Wasser. Das aus dem Aethylalkohol frei werdende Aethylen wird nicht, der Methyläther wohl gelöst. Aethylen kann durch Brom absorbirt werden (Berthelot — Union pharm. Jg. 16, p. 141. 1875). Vergl. auch Ch. Ctrbl. Jg. 1887, p. 1576.

[3]) Vergl. Zeitschr. für anal. Chem. ebendort und Jg. 3, p. 504. Siehe auch Riche und Bardy — Union pharm. Jg. 15, p. 142.

[4]) Ueber Wirkung d. Allylalkohols s. Meissner Berl. kl. Woch. Jg. 1891, p. 819.

von Kaliumcarbonat und 1 Vol. gesättigter Lösung von Quecksilberchlorid allmählig gelbweissen Niederschlag. Der mit KHO gekochte Niederschlag ist stark explosiv.

Schwefelkohlenstoff, Xanthogenate, Sulfonal etc.

§. **165.** In Etablissements, in welchen mit **Schwefelkohlenstoff** gearbeitet wird (Kautschukfabriken), sind sowohl **acute wie chronische Vergiftungen** mit demselben beobachtet worden. Ebenso liegen einige Fälle vor, wo durch Missgriff oder absichtlich eingenommener Schwefelkohlenstoff acute Vergiftungen herbeiführte [1]). Die grosse Zahl chronischer Vergiftungen, welche wir in der Litteratur verzeichnet finden, sind meistentheils dadurch zu Stande gekommen, dass Dämpfe des schon bei 47° siedenden CS^2 eingeathmet wurden. Hat auch Lehmann (a. a. O.) nachgewiesen, dass die grössere Menge der von Menschen eingeathmeten Dämpfe desselben unresorbiert bleiben (60—70 %, ja mitunter 80—95 % sollen wieder expirirt werden), so ist doch nicht zu läugnen, dass in früherer Zeit, wo die Ventilation schlecht und die Aufsicht über die Fabriken minder sorgfältig geübt war, namentlich in französischen Fabriken recht häufig solche Vergiftungen vorkamen. Man hat dabei selbstverständlich die Frage ins Auge fassen müssen, ob denn wirklich es sich hier um reine Schwefelkohlenstoff-Vergiftungen handle, umsomehr als ziemlich verschiedenartige Symptome beobachtet wurden. Namentlich musste untersucht werden, ob nicht das *Schwefelchlorür* (S^2Cl^2), welches in Kautschukfabriken, gelöst in CS^2, in Verwendung kommt, bei der Wirkung betheiligt sei. Aber schon Delpech hat diese Annahme auf Grundlage experimenteller Arbeiten zurückgewiesen und das stimmt auch mit Erfahrungen, welche Westberg und Lehmann sammeln konnten. Auch die im käufl. CS^2 vorkommenden Verunreinigungen scheinen, wenn überhaupt, nur in sehr untergeordneter Weise bei der Wirkung betheiligt zu sein. Von solchen Verunreinigungen hat man namentlich den Schwefel selbst, dann SO^2, Disulfomethylen, Dimethylensulfhydrat und Schwefelwasserstoff nachgewiesen und Sapelier hat s. Z. gerade den letzteren für die Vergiftungen mit rohem Schwefelkohlenstoff verantwortlich machen wollen. Gegen diese Ansicht wendet sich Lehmann, indem er auf die verschiedene Wirkungsweise beider aufmerksam macht [2]). Auch bei reinem CS^2 beobachtete Cloez, dass $^1/_{20}$ Vol. des Dampfes in athm. Luft für kleine Thiere schnell Erkrankung und schliesslich den Tod herbeiführte.

Indem ich in Bezug auf die **Symptome** einer acuten oder chronischen CS^2-Vergiftung auf die Werke von Hirt, Delpech, Hermann, Westberg, Lehmann u. A. verweise, will ich hier nur auf eines der Symptome etwas näher eingehen. Es handelt sich um die Frage, wie inhalirter CS^2 auf das Blut einwirkt. Dass extra corpus CS^2 in feuchter Kammer Blut schnell lackfarben

---

[1]) Ein recht vollständiges Ref. über die betr. Litteratur findet sich in der Dissertation meines Schülers Westberg „Beitr. z. Kenntn. der Schwefelkohlenstoff-Vergiftung". Dorpat 1891.

[2]) Arch. f. Hyg. Jg. 1894, B. 20, p. 26.

macht, die Blutkörperchen anfangs am Rande anschwellen, dann abblassen und endlich verschwinden lässt, hat Hermann bewiesen. Und auch nach Inhalationen haben Kiene und Engel Veränderungen der Blutkörperchen, daneben Ablagerung eines Eisen haltenden, gelben Pigmentes in Milz und Knochenmark etc., aber keine Hämoglobinurie und Methämoglobinurie beobachtet. Nachdem dann Lewin nachgewiesen, dass ins Blut eingeführtes Xanthogensaures Salz sich bei cc. 25° zersetzt und dabei Schwefelkohlenstoff liefert, dass in solchem Blute nach Zerfall rother Blutkörperchen auch spectroskopisch nachweisbare Veränderungen erfolgten, nachdem weiter auch Preyer nach mehrtägiger Einwirkung von CS^2 auf Blut einen Absorptionsstreifen in Roth beobachtet, der nicht, wie Lewin meinte, dem Hämatin, sondern dem Methämoglobin zukommt, war es wünschenswerth durch Thierversuche zu eruiren, ob nicht der eingeathmete CS^2 gleichfalls diese Veränderung des Blutes bewirken könne. Die von Westberg ausgeführten Experimente zeigen, dass zwar nicht immer, aber doch in Fällen, wo CS^2 längere Zeit wirken konnte, im Blute die Blutkörperchen in Zerfall geriethen und das Spectrum des Methaemoglobins sichtbar wurde. Man wird also immerhin bei vermutheter (acuter) Vergiftung mit CS^2 versuchen können, ob eine mikroskopische oder spectroskopische Untersuchung das Blutes obige Veränderungen desselben erkennen lässt. Die chemische Untersuchung solchen Blutes bringt häufig den CS^2 zum Nachweis. Für die Vergiftung wäre weiter zu beachten, dass sicher ein Theil des CS^2 mit der Expirationsluft den Körper verlässt. Mehrfach wird in Krankengeschichten angegeben, dass der Athem „schweflichen" Geruch besessen habe und Westberg hat nach subcutaner Anwendung bei Katzen den CS^2-Gehalt der ausgeathmeten (durch $Ca Cl^2$ entwässerten) Luft bewiesen, indem er diese durch ätherische Lösung von Triäthylphosphin leitete (H^2S war nicht vorhanden). Auch die Darmentleerungen und der (zucker- und eiweissfreie) Harn von Personen, welche an CS^2-Vergiftung zu leiden hatten, sollen den Geruch nach Schwefelkohlenstoff zeigen [1]).

§. **166.** Zum **Nachweis von Schwefelkohlenstoff** im Blute, Mageninhalt etc. destillirt man nach Zusatz von etwas Wasser (bei Blut von ½ Vol.) im luftverdünnten Raume oder unter Durchleiten von Kohlensäure oder Wasserstoff. Sind grössere Mengen des Giftes vorhanden, so sammelt es sich am Boden des Destillates in Form farbloser, stark lichtbrechender Tropfen, die den charakteristischen Geruch erkennen lassen. Wo nur kleine Mengen zu erwarten sind, ist es besser, durch ein über 50° erwärmtes Chlorcalciumrohr zu leiten und die aus diesem austretenden Dämpfe in eine ätherische Lösung von Triäthylphosphin zu führen. Letzteres geschieht auch da, wo man in Luftmischungen CS^2 aufsuchen will.

§. **167. Schwefelkohlenstoff** siedet bei 46°. Sp. Gew. bei 0° = 1,293.

Unter den **Reactionen** [2]) des CS^2 müssen besonders folgende als charakteristisch genannt werden:

---

[1]) Vergl. noch Hermann Lehrb. d. Toxicologie 1874, p. 258 und Arch. f. Anat. u. Phys. Jg. 1866, p. 32, Tamessia „Del intossicaz. acutissima per sulfuro di carbonio„. Pavia 1881, Kiene u. Engel, Compt. rend. T. 103, p. 394 (1887), Hirt a. a. O., Lewin Arch. f. path. Anat. B. 78 Jg. 1879, p. 130, Riefel u. Poleck Ztschr. f. Biol. B. 16, p. 3 (1880).

[2]) Hat man CS^2 in Tropfenform erhalten, so trennt man ihn nach Möglichkeit vom Wasser und führt dann die Reactionen aus. Namentlich bei der Probe 1 ist Wasser schädlich.

1) Hoffmanns Probe: Einführen von CS^2 in ätherische Lösung von Triäthylphosphin. Es entsteht ein granatrother krystallinischer Niederschlag = $P(C^2H^5)^3 + CS^2$ (mit 39,1 % CS^2). Grenze der Empf. 0,5 Milligrm. CS^2.

2) Schwefelkohlenstoff verursacht in einer Lösung von Kalihydrat in abs. Alkohol kryst. Abscheidung von Xanthogensaurem Kalium. Letzteres färbt sich mit verd. Schwefelsäure und Ammoniummolybdat roth (§. 158. 6). Empf. 0,6 Milligrm. Mit Kupfersulfat und etwas Essigsäure liefert das Xanthogenat gelben, mit ammoniakal. Nickellösung gelbbraunen, mit Kobaltlösung braunschwarzen Niederschlag (diese 3 React. sind weniger empfindlich).

3) Schwefelkohlenstoff, mit etwa 5facher Menge von einer alkohol. Lösung von Ammoniak kurze Zeit erhitzt, giebt Rhodanammonium, dessen Lösung man verdunstet, wieder in Wasser und wenig Salzsäure löst, um mit Eisenchlorid auf Rhodan zu prüfen. Empf. 1 Milligrm.

4) In alkoholischer oder mit Natronlauge gemischter Lösung von Bleiacetat bewirkt CS^2 Schwarzfärbung.

§. **168.** Im Anschlusse an den CS^2 haben wir hier auch der **Xanthogenate** (Aethylsulfocarbonate) zu gedenken, welche gegen Phylloxera und auch anderweitig technisch in Anwendung gebracht sind. Da dieselben schon bei etwa 25° und Gegenwart von Wasser zersetzt werden und dabei neben Alkohol Schwefelkohlenstoff liefern, so war a priori wahrscheinlich, dass sie im Körper annähernd wie CS^2 wirken. Letzteres ist durch Versuche Lewins und Westbergs erwiesen, ja es hat sich gezeigt, dass Xanthogenate im Blute noch leichter wie CS^2 die in §. 165 geschilderten Veränderungen hervorrufen und dass auch die Expirationsluft damit vergifteter Thiere den Nachweis des Schwefelkohlenstoffs gestattet.

So würde denn der **Nachweis einer Vergiftung mit Xanthogenaten** so zu führen sein, dass man in der in §. 166 beschriebenen Weise destillirt, und im Destillate nach §. 167 die Reactionen des CS^2 unternimmt. Unveränderte *Xanthogenate* abzuscheiden wird schwierig sein, da sie bei Körpertemperatur schon zersetzt werden und desshalb auch im Mageninhalte event. kaum noch erwartet werden können. Will man einen Versuch machen, so beachte man, dass das vorzugsweise verwendete Kaliumxanthogenat in kaltem Wasser löslich und geruchlos ist und erst beim Erwärmen den Geruch des CS^2 entwickelt.

§. **169.** Auch mit den **Sulfocarbonaten** z. B. Trisulfocarbonsaurem Natrium hat Lewin Versuche ausgeführt. Wenn auch diese im Blute leicht zersetzt werden und CS^2 neben Schwefelwasserstoff liefern, so überwiegt bei der Wirkung doch diejenige des letzteren. Man hat dementsprechend im Blute wohl das Spectrum des Sulfmethaemoglobins (§. 100), aber nicht dasjenige des Methaemoglobins beobachtet.

Da auch die Sulfocarbonate beim Erwärmen ihrer Lösung leicht zu CS^2 zerlegt werden, so gilt das für die Xanthogenate Gesagte im Allgemeinen auch für sie.

Anhangsweise mag hier auch des

§. **170. Sulfonals** (Diäthylsulfondimethylmethan) gedacht werden, welches als schlafbringendes Mittel häufiger gebraucht wird. Vergiftungen mit demselben sind in den letzten Jahren häufiger beobachtet[1]). Da das Mittel als eine sehr beständige Verbindung gelten kann, ist zu erwarten,

---

[1]) Vergl. Kobert's Intoxic. p. 590 ff., ferner Jolles Ph. Ctrbl. Jg. 1892, p. 57.

dass es sich im Körper ziemlich weit wird verfolgen lassen, und es ist eine theilweise Wiederabscheidung desselben durch den Harn erwiesen [1]). Letzteren hat man häufiger durch Hämatoporphyrin roth gefärbt beobachtet (Spectr. vergl. Taf. sub IX), auch das reichliche Auftreten von Indican, mitunter auch Methämoglobin und Gallenfarbstoff, Mucin — seltener Albumin — hat man in ihm constatirt. Der Athem einzelner Patienten roch stark nach Aceton.

Um Sulfonal in Leichentheilen etc. aufzusuchen, kann man seine Löslichkeit in Alkohol, die Möglichkeit es aus Wasserlösung durch Aether auszuschütteln, seine Fähigkeit aus Wasser und Alkohol leicht zu krystallisiren, auch seinen Schmelzp. = 125°, 5 verwerthen.

Unter seinen **Reactionen** verdienen namentlich diejenigen Beachtung, welche auf Zersetzung des Sulfonals zu Mercaptan, Schwefelwasserstoff oder Rhodanverbindungen beruhen.

1) Man erhitzt mit der 20fachen Menge trockenen Natriumacetats in einem Reagensrohre, wobei der Geruch des Mercaptans und die Reaction des H^2S (ammoniakalische Lösung von Nitroprussidnatrium, Bleiacetatlösung), zu bemerken. Auch beim Erhitzen mit Pyrogallol desgl. Gallussäure bei cc. 280° erhielt Ritsert Mercaptan.

2) Man erhitzt unter Zusatz von Kohlepulver oder Natriumamalgam oder Eisen, wobei gleichfalls der Geruch des Mercaptans, bei Kohle auch stark saure Reaction durch entweichende Ameisensäure etc. constatirt werden kann. Der mit Eisen erhaltene Rückstand entwickelt mit HCl Schwefelwasserstoff.

3) Man erhitzt mit Cyankalium, das gleichfalls Mercaptangeruch entwickelt, selbst aber zu Rhodankalium wird, so dass man es im Schmelzrückstande durch Eisenchlorid nachweisen kann.

4) Beim Zusammenschmelzen mit Mangansuperoxyd beobachtet man, dass allmählich in Wasser lösliches Mangansulfat entsteht, demnach im filtrirten Wasserauszuge Mangan durch Schwefelammon, Schwefelsäure durch Barymsalze erkennbar ist.

Die Mehrzahl dieser Reactionen gelingen auch mit den ähnlich wirkenden Verbindungen *Trional* (Diäthylsulfonmethyläthylmethan) und *Tetronal* (Diäthylsulfondiäthylmethan) [2]) und anderen Disulfonen. Ueber *Sulfaldehyd*, *Thialdin* und *Carbothialdin* vergl. Lusini im Ch. Ctrbl. Jg. 1890, II, p. 155 und p. 588.

Petroleum, Petroläther, Benzin, Benzol und Homologe.

§. **171.** Im **Erdöl** finden wir vorzugsweise die verschiedenen Homologe des Grubengases gemischt, die durch fractionirte Destillation von einander getrennt werden können. Durch solche Destillation erhalten wir eine Reihe von Mischungen, welche in der Technik Verwendungen finden, wie *Rigolen* (Siedep. 18—30°), *Canadol* und *Petroläther* (Siedep. zwischen 30 und 60°), *Gasolen* und *Petroleumbenzin* (60—80°), *Ligroin* und *Naphta* 80—120°), *Brennpetroleum* (150—220°), *Solaröl*, *Maschinenöl* (270—300°, *Paraffin* (über 300°) etc. Alle diese Bestandtheile des Petroleums erweisen sich als chemisch sehr widerstandsfähig und manche derselben können vom Thierkörper in grösserer Menge ertragen werden. Wenn trotzdem in der Literatur von Vergiftungen mit diesen Kohlenwasserstoffen gesprochen wird [3]),

---

[1]) Der grössere Theil soll nach Kast als Aethylsulfonsäure im Harn auftreten Ch. Ctrbl. Jg. 1893, I, p. 265.

[2]) Vergl. Baumann und Kast in d. Ztschr. f. phys. Chem. Jg. 1888, Rumpelt in d. D. med. Woch. Jg. 1890, Nr. 32. Auch Trional kann nach Schultze Hämatoporphyrurie veranlassen.

[3]) Vergl. Schroff im Repert. f. Pharm. B. 23, p. 628, ferner Kobert, Intox. p. 593, Straume „Paraffinum liq. und Vaselin" Diss. Dorpat 1894.

so darf hier wohl gefragt werden, wieweit bei denselben die letzteren und wieweit in kleiner Menge vorhandene fremde Beimengungen, die auch einen Theil des unangenehmen Geruchs des Rohpetroleums und der käufl. Präparate bedingen, betheiligt sind.

Auch das **Benzol** des Steinkohlentheeres (C^6H^6) hat in einzelnen Fällen Vergiftungen hervorgerufen und namentlich sind in den vielen Fabriken, in welchen mit dieser Flüssigkeit gearbeitet wird (Farbfabriken, Wäschereien etc.), häufiger auch chronische Vergiftungen, z. Th. durch Inhalation veranlasst, beobachtet [1]. Auch hier fehlt es nicht an Widersprüchen, welche z. Th. auch wohl durch den Umstand bedingt sind, dass selten chem. reines Benz., meistens ein solches, welches neben seinen *Homologen* (Toluol, Xylole etc.) auch *Thiophen*, *Pyridine* und andere Beimengungen enthält, die möglicherweise stärker wie das Benzol wirken, vorkommt. Auch Verwechselungen mit Petroleumbenzin mögen hie und da zu irrigen Angaben Anlass gegeben haben.

Nachweis. Bei der Destillation von Mischungen, in welchen die genannten Kohlenwasserstoffe aufgesucht werden sollen, sieht man diese mit den Wasserdämpfen übergehen und später sich als auf dem Wasser schwimmende stark lichtbrechende Tropfen bemerkbar machen. Man beachte den Geruch derselben und suche nach Möglichkeit sie vom Wasser zu trennen.

Zur **Unterscheidung der in die Fettreihe gehörigen Petroleum- und der aromatischen Kohlenwasserstoffe** dient das Verhalten gegen rauchende Salpetersäure, welche mit letzteren leicht das durch Wasser abscheidbare und durch den Geruch erkennbare Nitrobenzol (conf. §. 176) resp. Homologe desselben liefert. Aechtes Benzol vermag ausserdem Asphalt zu lösen, Petroleumbenzin nicht. Da das Benzol des Handels fast immer mit **Thiophen** verunreinigt ist (bis cc. $^1/_2$ %), welches durch seine Indopheninreaction leicht erkennbar, so kann man beim Nachweis auch diese verwenden. Man löst eine Spur Isatin in etwa 30 Th. Schwefelsäure und schüttelt die kalte Mischung eine Zeit lang mit dem fraglichen Benzol. Thiophen macht sich durch eine eintretende Blaufärbung bemerkbar [2].

Nitrobenzol.

§. **172. Allgemeines.** Dasselbe ist zunächst als eine Substanz, die zur Darstellung von Anilinfarben bereitet und vorräthig gehalten wird, bemerkenswerth. Weiter ist aber auch seine Verwendung als Surrogat des Bittermandelöles in der Parfümerie, und häufig beobachteter Missbrauch in Conditoreien und bei der Liqueurfabrikation hervorzuheben.

§. **173. Symptome.** Fälle, in denen tödtliche Vergiftung [3]) mit *Nitrobenzol* bei Menschen beobachtet worden, sind häufiger be-

---

[1]) Vergl. Pappenheim Sanitätspolizei und in Betreff der neuern Litteratur Kobert Intoxic. p. 592. Ueber eine Vergiftung (Kind — Besserung nach 8 Tagen), wo fast schwarzer Harn beobachtet wurde, siehe Ch. Ctrbl. Jg. 1891, I, p. 983.

[2]) Ueber Verhalten der *Xylole* im Körper und Vergleich ihrer Wirkung mit denen des Toluols s. Curci im Ch. Ctrbl. Jg. 1892, II, p. 538.

[3]) Letheby Med. chir. Review 1863, Wittstein's Vierteljahrsschr. für pract. Pharm. Bd. 13, p. 562, Schenk und Müller in der Vierteljahrsschr. für gerichtl. Med. (N. F.) Bd. 4, p. 327, Kreuzer im Med. Corresp.-Blatt für Württemberg Bd. 37, No. 26, Riefkohl in d. Deutsch. Klinik, Jg. 1868, No. 18, p. 169. Arch. f. Pharm. Bd. 2 (3 R.), p. 167 (1873), Felletar in der Ungar. Wochenschr. f. Pharm. Jg. 1874 (verfälschter Sliwowitz) etc. Bergmann Prager med. Vierteljahrsschrift, Jg. 1866, p. 109, Guttmann im Arch. f. Anat. u. Physiol., Jg. 1866, p. 214 u. And.

schrieben. Sowohl nach Inhalation, als auch wo durch Versehen grössere Mengen desselben in Mund und Darmkanal gelangten, hat man den Tod eintreten sehen. Von den bei einer Vergiftung mit Nitrobenzol eintretenden Erscheinungen mögen hier genannt werden: Cyanose, Benommenheit, Schwindel, Coma und ein allmählig in den Tod übergehender Sopor. Die Schleimhäute des Magens und Darms werden meist blass gefunden, die Lungen häufig mit subpleuralen Ecchymosen versehen, der Sinus der dura mater von Blut strotzend. Blut und Harn lassen den Geruch des Nitrobenzols erkennen, der vor dem Tode auch am Athem bemerkt wird. Magen- und Darminhalt zeigen wohl in den meisten Fällen einige Zeit nach geschehener Verabreichung noch Ueberbleibsel des Giftes, die man durch Abspülen der Magenwandungen mittelst Wasser als in diesem unlösliche und untersinkende ölige Tropfen sichtbar machen und die man durch Ausschütteln mit Aether sammeln könnte. Da die Resorption des Nitrobenzols eine langsame, so sieht man die schädlichen Wirkungen des Stoffes mitunter erst nach Tagen eintreten.

§. **174.** Die **Wirkung** des Nitrobenzols suchte Letheby dadurch zu erklären, dass er eine Umwandlung in Anilin annahm. Er behauptet, aus dem Gehirne und Harne, hie und da auch aus Magen und Leber vergifteter Thiere, Spuren von Anilin abgeschieden zu haben. Guttmann, Bergmann, Jüdell u. A. widersprachen der Annahme, dass eine Reduction in der Blutbahn stattfinden werde. Eher liesse sich erwarten, dass bereits im Darmtractus eine solche statthaben könne, dass also neben unzersetztem Nitrobenzol auch etwas Anilin oder dessen Salze zur Resorption gelangen.

Eingehendere Untersuchungen verdanken wir Jüdell, welcher 1876 auch die bekannt gewordenen Vergiftungsfälle zusammenstellte [1]). Er und Filehne [2]) vergleichen die Wirkung mit derjenigen der Blausäure; sie zeigen, dass Nitrobenzol das Blut in einem Zustand der Insufficienz für Sauerstoff versetzt. Lewin [3]) bestätigt eine Einwirkung des Nitrobenzols auf das Blut. In der Leiche mit Nitrobenzol Vergifteter fand man die Blutkörperchen verändert, das Blut braun bis schwarzbraun und es bedurfte längerer Durchleitung von Luft, um die rothe Färbung normalen Blutes wiederkehren zu sehen.

Im *Spectrum* des Nitrobenzolblutes nahm Lewin den Absorptionsstreifen des Haematins an. Saarbach [4]) erklärt dasselbe als dem Methaemoglobin zukommend. Filehne zeigte aber, dass neben letzterem ein etwas mehr nach Rechts gelegenes Band beobachtet wird. In dem braun gefärbten Harn, in welchem nur selten Methaemoglobin erkennbar ist, findet sich nach Röhl [5]) neben unzersetztem Nitrobenzol eine Glycuronsäure.

---

[1]) „Die Vergiftung mit Blausäure und Nitrobenzol in forens. Bezieh.„ Hab. Schrift. Erlangen 1876. Im Jahre 1893 waren über 150 Fälle bekannt.
[2]) Arch. für exp. Pathol. und Pharmacol. B. 9, p. 29 (1877).
[3]) Arch. für pathol. Anat. B. 76 (1879), p. 443.
[4]) Ctrbl. der med. Woch. Jg. 1881, No. 39.
[5]) „Ueber Intox. durch Nitrokörper der Benzolreihe". Diss. Rostock

§. **175.** Die **Nachweisung in Gemengen** [1]) hat keine besondere Schwierigkeit; der charakteristische Geruch, die Schwerlöslichkeit in Wasser verräth schon kleine Mengen des Nitrobenzols. Bei der Destillation wird es mit Wasser übergehen. Um Nitrobenzol vom Wasser zu trennen, kann man mit Aether ausschütteln. Einige Tropfen des Verdunstungsrückstandes kann man als **Corpus delicti** einreichen.

§. **176. Eigenschaften.** Das *Nitrobenzol* (= 1,209 sp. Gew.) hat Geruch nach Bittermandelöl [2]). Siedepunkt 213°; bei + 3° wird es krystallinisch. In Wasser ist es fast unlöslich; mit Weingeist und Aether mischbar.

Um das Nitrobenzol weiter als solches zu *constatiren*, kann man dasselbe 1) in Anilin überführen und die bei diesem weiter unten zu besprechenden Identitätsreactionen vornehmen. Man löst in etwas Weingeist, bringt in ein nicht zu enges Reagensglas mit etwas Zinkstaub und verdünnter Salzsäure oder mit Natriumamalgam und lässt die Wasserstoffentwickelung etwa 5 Minuten andauern. Die Flüssigkeit wird mit Kali übersättigt, durch Schütteln mit Aether das Anilin in diesen übergeführt und die Aetherlösung bei gewöhnlicher Zimmertemperatur verdunstet (Erkennung siehe §. 359).

2) giebt Nitrobenzol, wenn man es in eine siedende Mischung von 2 Tropfen verflüssigtem Phenol, 3 Tropfen dest. Wasser und cc. 0,1 Grm. Kalihydrat einträgt, bei fortgesetztem Erhitzen in einer Porcellanschale einen rothen Ring, der sich mit Chlorkalklösung grün färbt (Morpurgo).

§. **177.** Speciell die Frage zu entscheiden, ob *Nitrobenzol oder Bittermandelöl* (vergl. §. 119 und 213) *vorliegt*, *gelingt* durch die eben erwähnte Umwandlung in Anilin, die beim Bittermandelöle nicht eintritt. Hat man etwa 5 Tropfen zur Verfügung, so mische man mit 4—5 Tropfen Alkohol und bringe ein höchstens linsengrosses Stück Natriummetall in das Gemisch. Bei Gegenwart von Bittermandelöl wird sich das Metall mit einer rein weissen flockigen Masse umlagern, während die Flüssigkeit nicht dunkler wird. Bei Anwesenheit von Nitrobenzol wird die Flüssigkeit sogleich eine tiefdunkelbraune Farbe annehmen. Frisches Bittermandelöl ist in wässriger Lösung von saurem schwefligsaurem Natron löslich und giebt mit dem Sulfit kryst. Verbindung, Nitrobenzol nicht. Ein Gemisch von 2 Th. Oel mit 1 Th. Kalilauge färbt sich bei Anwesenheit von Nitrobenzol grün. Wasser trennt in zwei Schichten, eine gelbe untere und eine grüne obere. Letztere wird beim Stehen roth. Erwärmt man reines Bittermandelöl mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure, so verliert es allmählig seinen Geruch. Nitrobenzol bekommt höchstens einen an Zimmtöl erinnernden Geruch (Morpurgo). Siehe auch beim Pyrrhol.

Will man einmal in einem **Liqueur oder Branntwein** Nitrobenzol darthun, so mische man mit Wasser und schüttele mittelst Aether aus. **Seifen** löst man in Wasser und schüttelt nach Zusatz von Kalkhydrat mit Aether aus.

1890. Vergl. auch Chem. Centralbl. Jahrg. 1890, I, p. 915 sowie Koppel a. a. O.

[1]) Vergl. auch Jacquemin in der Union pharm. 16 Ann. p. 172 u. p. 200 (1875) und Morpurgo in der Pharm. Post Jg. 1890, p. 258.

[2]) Wenn käufliche Sorten des Nitrobenzols einen unangenehmen Beigeruch zeigen, so rührt dieser von Nitrotoluolen etc. her.

§. **178.** Für das **Azobenzol**, das Zwischenglied zwischen Nitrobenzol und Anilin, hat Saarbach (a. a. O.) bewiesen, dass es Hämoglobinurie bei Thieren verursacht und dass Blut und Harn solcher Thiere das Spectrum des Methämoglobins erkennen lassen.

Metadinitrobenzol, welches, gemischt mit Ammoniumnitrat, das Sprengmittel *Roburit* darstellt, soll dem Nitrobenzol ähnlich aber etwas stärker wirken. Mit demselben in einer Fabrik veranlasste chron. Vergiftungen beschreiben Nieden und Ross. Die Wirkung auf Thiere hat Röhl (a. a. O.) beschrieben. **Orthodinitrobenzol** hat nach Huber und Seitz gleichfalls bereits einige Vergiftungen von Menschen veranlasst. Es wirkt dem vorigen ähnlich aber etwas schwächer[1]).

Dem Nitrobenzol ähnlich wirkt auch das homologe **Nitrotoluol**, dessen Ortho-, Meta- und Paraverbindungen übrigens Unterschiede in der Wirkungsenergie zeigen werden.

Auch das **Nitrothiophen** soll sich nach Marmé dem Nitrobenzol ähnlich verhalten.

Anhang.

Nitroglycerin.

§. **179.** Das Nitroglycerin, welches für sich und in Mischung mit Kieselguhr als Dynamit so vielfach als Sprengmittel benutzt wird, gehört nach den Untersuchungen Pelikans, Demmes, Onsums, Albers, Eulenburgs, Werbers und Hays zu den stärker wirkenden Giften, bei dem nur insofern Differenzen in der Literatur vorliegen, als von einigen Seiten behauptet wird, dass es je nachdem es mehr oder weniger rein, mehr oder weniger frisch vorliege, eine ungleiche Wirkungsenergie entfalte. Sicher ist übrigens, dass es, schon bei Einwirkung auf die Körperoberfläche Erkrankungen veranlasst hat. (Ueber die Wirkungen der Zersetzungsprodukte nach Explosionen vergl. Poleck u. Biefel und Anm. zu §. 179). Die erste Vergiftung, welche mit Sprengöl bei Menschen versucht worden, beschrieb Th. Husemann[2]).

§. **180.** Zwecks **Aufsuchung** des Nitroglycerins digerirt man mit absolutem Alkohol, so dass ein Gemisch von mindestens 95 % Tr. entsteht. Gegenwart von freien Basen und reducirenden Stoffen (H^2S) ist dabei schädlich, da diese in Glycerin verwandeln. Man kann mit Schwefelsäure schwach sauer machen, die alkoholische Lösung nach etwa 24 Stunden Digestion bei 40—50° abfiltriren, den Weingeist im Wasserbade abdestilliren, so dass etwa $^1/_6$ der Flüssigkeit in der Retorte zurückbleibt. Durch Ausschütteln

---

[1]) Vergl. Nieden Ctrbl. f. pr. Augenhkde. Jg. 1888, Ross Med. Chron. Jg. 1889, p. 89, Huber Arch. f. path. Anat. B. 126, p. 240 (1892), Seitz Schweizer. ärztl. Corr. Bl. Jg. 1892, No. 21.

[2]) Deutsche Klin. Jg. 1866, No. 49, ibid. 1867, No. 18 und 19, Honert ib. Jg. 1867, No. 9, Nyström Upsala Läkareförenings Förhandling Bd. 2, p. 232. Panthel Memorab. Bd. 7, p. 158. — Die bis 1868 erschienene Literatur des Gegenstandes hat Th. Husemann im Jahrb. f. Med. zusammengestellt, die spätere s. Maschkas Handb. Vergiftungen mit den Dämpfen, welche bei Explosionen von Dynamit etc. entstehen, beschrieb u. A. auch Bruel „Des effets toxiques de la nitroglycerine“. Paris 1874.

mit Aether oder Chloroform kann man das Nitroglycerin aus dem Destillationsrückstande in öligen, farblosen oder gelblichen Massen gewinnen. Aether ist von Husemann und Nyström benutzt, um Nitroglycerin direct in Organen aufzusuchen. Nyström zieht aber, wenn viel Fett zugegen, eine Behandlung mit Methylalkohol vor. Aus der Lösung im letztbezeichneten Fluidum (oder gewöhnlichen Alkohol) kann man das Gift durch Zumischen von Wasser wieder abscheiden.

§. **181. Reactionen.** Nitroglycerin explodirt heftig, wenn man es in einem Capillarröhrchen erhitzt. Es giebt sich durch die Rothfärbung zu erkennen, die es zugemischtem Anilin oder Brucin bei Gegenwart von conc. Schwefelsäure ertheilt. Nitroglycerin muss in Wasser und verdünntem Weingeist unlöslich, in Alkohol von mindestens 95°, Aether, Amylalkohol, Methylalkohol, sowie Chloroform löslich sein, süsslich gewürzhaft schmecken. Schwefelwasserstoffwasser muss bei längerer Einwirkung in der Wärme in Glycerin umwandeln, welches bei vorsichtigem Verdunsten der wässrigen Flüssigkeit als syrupartige süssschmeckende Flüssigkeit hinterbleibt, die in Alkohol löslich ist und beim Erwärmen mit trocknem saurem schwefelsaurem Kali den bekannten Acroleingeruch entwickelt. Kochen mit Kalilauge zerlegt, indem salpetersaures Kali entsteht.

§. **182. Vertheil. im Körper.** Vorläufig würde man nur Grund haben, bei Vergiftungen im Inhalte des Magens und Darms, eventuell im Erbrochenen, auf Nitroglycerin zu suchen. Man wird es hie und da schon als ölige Tropfen in diesem Inhalte erkennen und mechanisch abscheiden können. Werber hat es im Magen noch nach eingetretener Fäulniss dargethan. Jedenfalls wird es ziemlich langsam resorbirt. Im Uebrigen kennen wir die Veränderungen nicht, die das Nitroglycerin im Körper erfährt. Im Harn und der Leber hat Werber es vergeblich gesucht. Bruel behauptet, dass Nitroglycerin im Blute ähnliche Veränderungen bewirke wie Nitrobenzol, Amylnitrit etc. Er beschreibt das Blut mit Nitroglycerin vergifteter Thiere als braungefärbt und — frisch untersucht — das Spectrum des Methaemoglobins darbietend.

Phenol und Kresole.

§. **183. Wirkungen des Phenols etc.** Die bezeichneten Substanzen haben als Desinfections- und Heilmittel Anwendung gefunden. *Phenol* (Carbolsäure) bildet den Hauptbestandtheil des *schweren Steinkohlentheeröles.* Zufällige Vergiftungen mit Phenol sind trotz des starken Geruches und Geschmackes mehrfach beobachtet. Auch absichtliche Vergiftungen und Selbstmorde mit Phenol sind vorgekommen. Häufig sind Vergiftungserscheinungen nach äusserlicher Anwendung von Phenol in chirurgischen Fällen, selbst bei intacter Haut, beobachtet, und es scheint, dass bei verschiedenen Individuen ungleiche Empfindlichkeit gegen dies Mittel zu constatiren ist. Durch Versuche bei Thieren hat man sich von den heftigen Wirkungen, die das Phenol bei innerlicher Anwendung äussert, über-

zeugen können [1]). Dieselben beruhen theilweise auf der Fähigkeit, Albuminate zu coaguliren. Man würde bei einer Vergiftung mit Phenol auf die weisse Farbe, harte runzliche Beschaffenheit zu achten haben, die die thierischen Häute annehmen, nachdem sie mit demselben in Berührung gewesen, auch auf die Ecchymosen und Entzündungen, welche in Folge jener Action auf die Schleimhäute des Darmtractus eintreten. Dieselben werden nur dann ausbleiben, wenn der Genuss grosser Mengen sehr schnell den Tod herbeigeführt hatte, oder wenn das Mittel in verdünnter Lösung gereicht worden. Häufiger sind auch chron. Vergiftungen bei Menschen, welche in Fabriken etc. der Einwirkung von Phenoldämpfen ausgesetzt waren, beobachtet. Zu diesen kann vielleicht auch ein Theil der in *Melinit-Fabriken* beobachteten Erkrankungen gerechnet werden, bei denen allerdings auch die bei Herstellung des Sprengstoffs aus Phenol mit Salpetersäure freiwerdenden Zersetzungsprodukte letzterer in Betracht kommen. In jedem Falle kommt für Phenol neben lokaler auch eine centrale Wirkung auf Gehirn und Rückenmark in Betracht. Im Magen und Darm wird man nach geschehener Vergiftung den Geruch des Giftes wahrnehmen, auch das Blut und die blutreichen Organe werden beim Erwärmen mit etwas Säure denselben zeigen. In den Harn geht meistens ein Theil des Giftes in Form einer Sulfophenolsäure, welche leichter wie die gewöhnliche Sulfocarbolsäure durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren zu Schwefelsäure und Phenol zerfällt, über. Der Geruch des letzteren muss beim Erwärmen des meistens dunkelbraun gefärbten Harns mit Säuren hervortreten. Es ist indessen auf diese Erscheinung nur dann Gewicht zu legen, wenn jener Geruch sehr stark ist, da kleine Mengen von Phenol auch im Destillate normalen Harnes vorkommen können [2]), der Phenolsulfonsäure enthält.

Man erhält nach Versuchen von Munk [3]), sowie von Cloëtta und Schaer bei einer Destillation norm. Harnes nach Zusatz von 5% H^2SO^4 und Bestimmung des Phenols als Tribromphenol im Destillate einer Tagesquantität (ca. 1 Lit.) 4—7 Milligrm. Tribromphenol (1 : 400000—1 : 500000). Es lässt sich aber auch darthun, dass bei pathologischen Vorgängen im Organismus (Darmverschluss etc.), ohne dass Phenol dem Körper zugeführt wurde, die Menge der phenolbildenden Substanz im Harn bedeutend, ja auf das

---

[1]) Vergl. N. Jahrb. f. Pharm. Bd. 35, p. 209 u. Bd. 36, p. 129. Husemann hat in Gemeinschaft mit Ummethan namentlich die Wirkung der Carbolsäure und des Kreosot verglichen.

[2]) Vergl. Städeler „Annal. d. Ch. u. Ph.“ Bd. 67, p. 360 u. Bd. 77, p. 17. — W. Hoffmann — „Beitr. z. Kenntniss der phys. Wirk. der Carbolsäure und des Camphors“, Dorpat 1866. — Buliginsky in den Med. chem. Untersuchungen H. 2, p. 234. Ferner Hoppe-Seyler, Baumann im Jg. 9 der Ber. d. d. chem. Ges. p. 54, 1389, 1715, 1747 und im Arch. f. Physiol. B. 13, p. 285, Brieger, Nencky, Munk, Cloëtta und Schaer im Arch. f. Pharm. Jg. 1881 H. 4, Kobert in Schmidt's Jahrb. Jg. 1882, Schuchardt in Maschka's Handb., Krukenberg Ztschr. f. Gebk. Jg. 1891, Rumpf Ztschr. f. phys. Chem. B. 16, p. 220 (1892).

[3]) Arch. f. Physiol. B. 12, p. 144.

Hundertfache vermehrt wird. Wie Nencky, Salkowsky u. A.[1]) gezeigt haben, entsteht diese in Gemeinschaft mit Indol bei der Zersetzung von Eiweissstoffen unter Einfluss von Pancreasferment. Es muss ihre Menge demnach zunehmen in Fällen, wo die Pancreasfäulniss im Darm eine besonders gesteigerte ist und es wird sich hier namentlich auch eine Abhängigkeit von der Nahrung ergeben. Dass Carnivoren im Allgemeinen weniger Phenolschwefelsäure durch den Harn abscheiden, wie Herbivoren, wurde nachgewiesen. Oft findet sich nach reichlicher Zufuhr von Phenol im eiweisshaltigen Harn keine ungepaarte Schwefelsäure mehr, die durch Chlorbaryum fällbar wäre. Dann kann auch noch eine Phenolglycuronsäure in ihm erwartet werden und bei grossen Dosen gereichten Phenols tritt ein Theil desselben auch frei im Harn auf. Ein Theil des Phenols kann ferner im Körper zu Hydrochinon oxydirt und als Sulfonsäure dieses eliminirt werden. Es ist auch behauptet, dass mitunter nach (namentlich innerlicher) Anwendung von Phenol eine Abscheidung durch den Harn[2]) nicht nachzuweisen sei; jedenfalls ist auf das Vorkommen im Harn kein zu grosses Gewicht zu legen. Auch das Auftreten kleiner Mengen Phenol im Mageninhalte, Speiseresten und namentlich Darm etc. kann an sich nicht eine stattgehabte Vergiftung verbürgen, da solche kleine Mengen als Medicament angewendet, oder zufällig mit anderen Substanzen (Castoreum — geräuchertem Fleisch etc) in den Körper gelangt, im unteren Theile des Darmes auch entstanden sein können.

Anders verhält es sich aber in solchen Fällen, wo man bei tödtlichem Ausgang der Vergiftung grössere Mengen von Phenol aus Magen, Darm und anderen Organen abscheiden kann. Wie ein Versuch Fleck's beweist[3]), lässt sich aus menschlichen Leichen nach Carbolvergiftung das Gift mitunter in recht grosser Menge wieder isoliren. Man fand in 701 Grm. Wandung und Inhalt von Magen und Dünndarm 1,255 Grm.; in 616 Grm. Masse von Leber, Milz, Niere und Blut 0,719 Grm.; in 24,5 Grm. Harn 0,0664 Grm.; in 497 Grm. Masse der Lunge, des Herzens nebst Blut 0,262 Grm.; in 244 Grm. Gehirnmasse 0,0558 Grm. Phenol wieder. Auch Jacobson konnte einen sehr schnellen Uebergang des Phenols in das Blut und die Leber darthun. Aber bei den von ihm ausgeführten Thierversuchen liess sich nur verhältnissmässig kurze Zeit lang nach Einführung des Giftes unverändertes Phenol in den Organen nachweisen, während in Fällen, wo der Tod (bei Katzen) erst ca. 12 Stunden nach Einführung in den Körper eintrat, kaum noch unverbundenes Phenol gefunden wurde. Liess sich aus den Organen bei langsam verlaufender Intoxication noch Phenol wieder isoliren, so geschah es meist erst dann, wenn es wieder aus der Sulfosäure resp. anderen entstandenen Combinationen abgeschieden war. Magen, Dünndarm, Blut, Leber, Harn sind die Objecte, in welchen man mit grösster Aussicht auf Erfolg bei acuter Vergiftung auf Phenol untersuchen kann. In Leichen sind Fäulnissproducte dem Nachweise des Phenols sehr hinderlich.

184. Die **Abscheidung** würde gleichfalls durch eine Destillation der zur Untersuchung vorliegenden Substanz unter Zusatz von etwas Schwefel- oder Phosphorsäure zu bewerkstelligen sein. Auch durch Ausschütteln[4]) bei Untersuchung auf Alkaloide kann man die Carbolsäure finden.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 9, p. 842. Siehe auch Strasser Phenolaussch. bei Krankheiten. Ztschr. f. klin. Med. B. 24, p. 542 (1893).

[2]) Dass Harn namentlich nach äusserlicher Anwendung von Phenol oft sehr dunkel tingirt ist, ist bekannt, aber auch, dass die Intensität der Färbung nicht als Maas für die Höhe der Intoxication zu verwerthen ist. Häufiger sieht man solchen Harn an der Luft nachdunkeln.

[3]) Rep. f. anal. Chem. Jg. 2, No. 19 (1883).

[4]) Vergl. auch Jacquemin im Journ. de pharm. et de chim. T. 19,

Im Destillate, am besten durch Einleiten von Wasserdampf erhalten, wird sich das Phenol schon durch seinen charakteristischen *Geruch* bemerkbar machen. Durch Schütteln mit Aether kann man es sammeln und durch Verdunsten solcher Lösung in concentrirter Form gewinnen. Man löst den Rückstand in Wasser, bevor man die betreffenden Reactionen vornimmt.

Die Isolirung des Phenols durch Ausschütteln habe ich durch Herrn Jacobson versuchen lassen [1]). Für Speisebrei- und Blutmischungen empfiehlt es sich, nach dem Zerkleinern anzusäuern, mit 4 Raumtheilen Alkohol von 96 % zu mengen, nach 24stündiger Maceration zu filtriren und aus dem Filtrate bei niederer Temperatur (Luftverdünnung um ca. 400—500 Mm.) den Weingeist abzudestilliren. Der wässrige Destillationsrückstand wird zur Beseitigung von Fetten einmal mit wenig Petroläther (der nur Spuren von Phenol aufnimmt) ausgeschüttelt, dann aber mit reinem Benzol, in welches Phenol übergeht. Die vom Wasser getrennten Benzolauszüge werden verdunstet und zur Anstellung der erforderlichen Reactionen verwendet. In Mischungen von 100 cc. Blut, Speisebrei etc. mit 0,005 Grm. und selbst 0,001 Grm. Phenol liess sich dieses so noch nachweisen. Harn konnte direct nach dem Ansäuern mit Benzol ausgeschüttelt werden und es liess sich dann das ihm zugesetzte freie Phenol wieder isoliren, ohne dass die Phenolschwefelsäure des normalen oder pathologischen Harnes einen Fehler veranlasst hätte.

§. **185. Eigensch.** Phenol soll farblos sein, in ca. 30 Th. Wasser, desgl. in Aether und Alkohol löslich. Mit mässig concentrirter Salpetersäure soll es in Pikrinsäure übergehen (§. 189).

Ein Fichtenspan, der in wässriger Lösung des Phenols gewesen, soll beim Befeuchten mit concentrirter HCl blau werden, doch können hier Irrthümer unterlaufen, da manches Fichtenholz ohne Weiteres mit Salzsäure blau oder grün wird. Auf der Haut erzeugt concentrirtes Phenol weisse Flecken; Albumin und Leimlösungen fällt es.

React. 1) Mit schwefelsaurem Eisenoxyd wird es (bei 1 : 2000) in Wasserlösung noch blaulila. Mischt man 20 Th. Phenol mit 10 Th. Alkohol und dann mit 1 Th. Eisenchloridlösung, so tritt anfangs grüne bis grünblaue Färb. und erst nach Wasserzusatz die blaulila ein. Das Spectr. zeigt dann eine Absorpt. in roth bis 595 und Schatten in grün und violett.

2) Bromwasser verursacht nach Landolt gelblich weissen krystallinischen Niederschlag (bei stärkerer Verdünnung erst nach einiger Zeit): feine Krystallnadeln, mitunter zu Drusen vereinigt. Thymol u. a. Subst. geben mit Br Niederschläge, die entweder durch Amorphie (Bromthymol) oder abweichende Krystallform, von denen des Tribromphenols differiren. Cloëtta und Schaer erhielten sie noch bei 1 : 100000, Jacobson konnte in einem Tropfen Phenollösung

---

p. 105 (1874), welcher meine Methode der Alkaloiduntersuchung mit geringen Modificationen gebraucht hat, um Carbolsäure aus Blut, Harn, Milch etc. auszuschütteln.

[1]) „Beitr. z. Nachw. d. Phenols im Thierkörper". Diss. Dorpat 1885 und meine „Beitr. zur gerichtl. Chem." in d. Pharm. Ztschr. f. Russland. Jg. 1886.

(1:40000) Krystalle erhalten, wenn er Bromdampf auf denselben einwirken liess.

3) Versetzt man nach Lex verdünnte Phenollösung mit ¼ Vol. Ammoniakliquor und dann mit wenig Tropfen Chlorkalklösung (1:20), so tritt nach gelindem Erwärmen eine königsblaue Färbung ein (1:10000). Das Spectr. zeigt Verdunkelung im rothen Theile bis 622 und schwachen Schatten bei 570. Auch bei Anw. von Br-Wasser beobachtet man dies Spectr. Flückiger's Modification, bei welcher man die mit dem Ammoniak erwärmte Flüssigkeit sich auf den Wandungen einer Porzellanschale ausbreiten und dann Bromdämpfe einwirken lässt, ist noch genauer.

4) Eine Reaction, welche Plugge angiebt, besteht darin, dass man die verdünnte Carbolsäuresolution mit einer Lösung von Quecksilberoxydulnitrat, der wenig salpetrige Säure beigemengt ist, versetzt und erwärmt. Es zeigt sich Rosafärbung, die ich noch schöner beim Stehen eines Gemenges von Carbolsäure, Quecksilberoxydnitrat und salpetriger Säure in der Kälte eintreten sah [1]) (1:100000).

5) Rice lässt 0,6 Grm. gepulvertes chlorsaures Kalium mit concentrirter Salzsäure übergiessen, nach 10 Minuten andauernder Chlorentwickelung das 1½ fache Vol. Wasser zubringen, und, nachdem das Chlorgas aus dem oberen Theile des Reagensglases entfernt worden, Ammoniakflüssigkeit zufügen, so dass diese etwa 1 Zoll über der Chlormischung steht. Ein hineingebrachter Tropfen carbolsäurehaltiger Flüssigkeit bewirkt in der ammoniakalischen Flüssigkeitsschicht rosenrothe bis rothbraune Färbung (1:12000).

6) Jacquemin empfiehlt in erythrophenolsaures Natron umzuwandeln. Er versetzt zu diesem Zweck das mit *reichlich* Wasser verdünnte Phenol mit einer gleichen Menge Anilin und unterchlorigsaurem Natron, worauf eine rein blaue Färbung eintritt, welche sich auf Zusatz von Säure in Roth umwandelt (1:66000) [2]).

7) Fröhde's Reagens färbt sich mit Phenol grünblau, die Davy-sche Molybdänschwefelsäure (§. 157, 3) dunkelblau.

8) Mengt man nach Kromer wässrige Phenollös. mit gl. Vol. conc. SO^4H^2 und lässt ohne umzuschütteln einen Tropfen HNO^3

---

[1]) Diese React. ist übrigens eine Gruppenreact. für viele Hydroxylabkömmlinge d. arom. Kohlenwasserstoffs, welche das OH am Benzolkern haben. Gut soll das Reag. wirken, wenn es (frisch) durch Lösen von 1 Th. Hg in 2 Th. NHO^3 von 1,42 sp. Gew. und Zusatz von 2 Th. Wasser erhalten wurde.

[2]) Vergl. auch Polacci in der Gazzetta chim. ital. T. 4 (1874). Man bedenke aber bei Benutzung dieser Reaction, dass concentrirtere Anilinlösungen durch Hypochlorid auch bei Abwesenheit von Phenol blau gefärbt werden. Am sichersten gelingt die React., wenn man auf 50 cc. Wasser 3 Tropfen Anilin giebt, 5—10 Tropfen dieser Mischung mit weiteren 10 cc. Wasser verdünnt, soviel Natriumhypochloridlösung zutröpfelt, dass Blau- und dann Braunfärbung eintritt, abwartet, bis die Mischung die blaue Farbe verloren hat und nun die mit wenig Ammoniak versetzte Phenollösung hinzufügt. Die nun wieder eintretende Blaufärbung hält sich längere Zeit hindurch.

(1,4) hinzutreten, so sieht man röthliche Streifen (1:2000) und in sehr verd. Lös. (1:3000) nach einigen Secunden himbeerrothe Färb.

Giebt man nach Mesing zu Lös. von Phenol in conc. H^2SO^4 Salpetersäure (1:60), so tritt Grünfärb. ein, bei Zusatz von mehr HNO^3 orange bis röthliche Färb. Die grüne Misch. zeigt im Spectr. ein Band in Roth (597 bis 588) und Absorpt. in Viol. bis 448. Auch mit einer Misch. von HCl und HNO^3 erhielt Allen rothe Färb., Mesing beobachtete in Spectr. (HNO^3 auf 60 HCl) Absorpt. in Roth (568—527). Vogel löst Phenol zuerst in Eisessig und giebt dann H^2SO^4 und etwas HNO^3 hinzu. Die violettrothe Misch. hat nach Verdünnen mit Eisessig nach Mesing im Spectr. ein Band auf D $^1/_2$ δ und bei dickerer Fl. Schicht ein Band in Gelb (580—554).

9) Aethylnitrit (und Amylnitrit) verursachen, wenn man ihre Alkohollösung mit wässriger Phenollösung mengt und unter diese conc. Schwefelsäure schichtet eine Rothfärbung (1:2000000), die durch Ammoniak in Blau übergeht (Eykmann).

10) Mischt man zu Phenol conc. Schwefelsäure und dann einige Tropfen des Liebermann'schen Reagens (0,6 Kaliumnitrit in 10 Grm. conc. Schwefelsäure), so tritt Blaufärbung ein. Zusatz von Wasser oder Eisessig macht roth, Ammoniak wieder blau. (Im Spectrum sieht man ein Band in Roth (657—622 μ) und einen Schatten bis 596. Nach Zusatz von Wasser Absorpt. in Violett bis 528 μ. Auch bei den Vers. mit Aethyl- und Amylnitrat wird dies Spectr. beobachtet.

11) Phenollösungen geben, mit wässriger Lösung von salpetersaurem Anilin und etwas Kaliumnitrit versetzt, orange bis rothe Niederschläge (nach Weselsky 1:2000).

12) Erwärmt man Phenol unter Zusatz von Glycerin (1:2) oder Oxalsäure (1:4) und einigen Tropfen conc. Schwefelsäure auf cc. 120°, so entsteht eine gelbe in Wasser lösliche Masse, die mit Ammoniak roth wird.

13) Setzt man zu einer Lösung von Phenol in Chloroform ein Stückchen Kalihydrat und erwärmt, so tritt Rothfärbung ein.

Keine der besprochenen Phenolreactionen darf direct mit Harn ausgeführt werden, oder höchstens nur die mit Br.

Zur **quantitativen Bestimmung** im *Harndestillate* empfiehlt Giacosa Titriren mit Bromlösung, bis eine bekannte Menge dieser die Fähigkeit, Jodstärke zu bläuen, verloren hat. Die Bromlösung muss zuvor auf sehr verdünnte Phenollösung eingestellt werden, da der Niederschlag nicht genau nach der theoretischen Formel entstehen, sondern überschüssiges Br enthalten soll[1]). Nach Beckurts kann man mit einer Mischung von $^1/_{100}$ Normalkaliumbromat- und $^5/_{100}$ Normalkaliumbromidlösung titriren und die Bromanalyse in eine Jodanalyse umwandeln. Am besten werden Lösungen titrirt, welche 0,3—1 Grm. Phenol im Liter enthalten. Die **dosis letalis** ist aus den schon oben angegebenen Gründen schwer festzustellen. Nach Einführung per os sollen 10 Grm., nach Einbringung in Körperhöhlen beim Menschen schon 1 Grm. tödlich wirken.

Von den eben beschriebenen Reactionen würden, falls *Buchentheer-Kreosot* zur Vergiftung benutzt wäre, auch die Reaction auf die Haut, auf Eiweiss- und Leimlösung eintreten, ebenso wenn einmal ein käufliches

---

[1]) Ztschr. f. physiol. Chem. B. 6, p. 43 (1882). Vergl. ferner Beckurts in der Pharm. Centralh. Jg. 1887, p. 40.

Präparat, wie das wohl auch vorkommt, der Hauptmasse nach aus *Kresol* bestände. Es würde letzteres auch mit Salpetersäure eine der Pikrinsäure ähnliche Substanz (Binitrokresol = Victoriagelb siehe §. 191) liefern. Die Abscheidung erfolgt wie die des Phenols.

§. **186.** Die **Kresole**, von denen wir die Ortho-, Meta- und Paraverbindung kennen, sind die nächsten Homologe des Phenols. Sie wirken ähnlich, aber schwächer wie Phenol (Meili), von dem sie sich durch höheren Siedepunkt unterscheiden [1]). Wir haben sie auch als wesentlichsten Bestandtheil der als *Creolin, Saprol, Desinfectol, Izal, Sapocarbol, Lysol, Salutol, Solveol, Kresin, Trikresol* benannten Desinfectionsmittel anzusehen. In einzelnen dieser sind sie mit Seife oder Theerölen gemengt. Durch Eisenchlorid werden die Ortho- und Metaverbindung blau, die Paraverbindung violettblau gefärbt [2]). Die Plugge'sche Quecksilberlösung färbt o und p Kresol schon in der Kälte violett, bei der Kromer'schen Phenolprobe wird nur das p Kresol braun und giebt cryst. Ausscheidungen. Gegen SO^4H^2 und Amylnitrit verhält sich die Paraverb. ähnlich dem Phenol.

Es wird zweckmässig sein, an das Phenol etc. gleich einige Nitroderivate anzuschliessen, trotzdem dieselben durch Destillation nicht isolirt werden können.

Anhang.

Trinitrophenol und Binitrokresol.

§. **187. Trinitrophenol** (Pikrinsäure) ist namentlich in der Färberei [3]) als Mittel gegen Motten, zu explosiven Mischungen etc. benutzt, auch hie und da zum Färben von Macaroni, Confituren [4]), zum Bittermachen des Bieres verwendet worden [5]). Stark explosiv sind namentlich einige Salze, und das Kalisalz hat man als Medicament gebraucht.

Die Pikrinsäure wirkt stark coagulirend auf Eiweiss. Sie verbreitet sich, innerlich angewendet, bald durch den Körper (intensiv

---

[1]) Orthokresol schmilzt bei 31°, siedet bei 188°, Metakresol siedet bei 201°, Parakresol schmilzt bei 36° und siedet bei 198°.

[2]) Von den 4 homologen Xylenolen theilt nur die Verbindung 1 : 3 : 4 die Eisenreaction.

[3]) Nach D. Ges. vom 5. Juli 1887 gehört es zu den gesundheitsschädlichen Farben.

[4]) Berliner klinische Wochenschrift 1865, No. 37, p. 378. Das deutsche Ges. betr. Verw. von Farben verbietet in §. 1 die Benutz. der Pikr. zum Färben von Nahrungs- und Genussmitteln.

[5]) Siehe Rapp und Föhr: „Dissert. de effectibus ven. mat. amar. Weltheri" — Tübingen 1827. — Erb: „Die Pikrinsäure", Würzburg, Stahel 1864. Rulle: „Ein Beitr. z. Kenntniss einiger Bandwurmmittel", Dissert. Dorpat 1867. Vergiftungen von Menschen durch Pikrinsäure sind von Adler in der Wiener med. Wochenschr. Jg. 1880 und von Chéron im Journ. de Thérapie Jg. 1880, sowie Karplus im Ch. Ctrbl. Jg. 1893, I, p. 488 beschrieben, vergl. ferner Rymsza „Beitr. z. Toxicol. der Pikrinsäure", Diss. Dorpat 1889 (Zus. d. neueren Literat.). Ueber *Pikrinsäureexanthem* s. Beck Ch. Ctrbl. Jg. 1892, II, p. 928.

gelbe, scheinbar icterischen Färbung auf der Körperoberfläche und am Muskelfleische). Dass es sich hier um Ablagerung von Pikrinsäure und nicht um Vorhandensein von Gallenbestandtheilen handelt, lässt sich darthun. Auch der Darmtractus zeigt überall, wohin das Gift gelangte, die gelbe Färbung. Nur wo diese vorhanden, hat man Veranlassung auf Pikrinsäure zu untersuchen. Es gelingt sowohl aus dem Magen, als aus dem oberen Theile des Darmes, aus der Leber und dem Blute (Lunge, Herz) das Gift wieder zu gewinnen. Auch im Harne, der vor dem Tode entleert war und oft sehr dunkel gefärbt erscheint, lässt es sich darthun. Ueberhaupt haben Erb und Rymsza nachgewiesen, dass bei Anwendung nicht tödtlicher Dosen der grössere Theil des Giftes wieder durch den Harn aus dem Körper fortgeschafft werde, und zwar so, dass die Hauptmenge zu *Pikraminsäure*, vielleicht auch einer Sulfonverb. derselben wird. Pikraminsäure erklärt die dunkle Färb. des Harnes, die nicht auf Methämoglobin oder Gallenfarbstoff zurückzuführen ist. Bei Anwendung tödtlicher Dosen findet eine Veränderung der rothen und weissen Blutkörperchen statt, an welchen man dunkle Einlagerungen (vielleicht durch Coagulat. verursacht) Zackigwerden etc. beobachtet. Im Blute von mit Pikr. vergifteten Katzen konnte Rymsza nur dann mitunter Methämoglobin nachweisen, wenn das todte Blut verdünnt cc. 24 Stunden gestanden hatte.

§. 188. **Nachweisung.** Man macerirt das Untersuchungsobject 2 Stunden mit schwefelsäurehaltigem Wasser, mischt dann mit 3 Vol. Alkohol (95 %), filtrirt nach 24 Stunden und entfernt aus dem Filtrate den Weingeist durch Dest. Dem wässrigen Rückstand kann man direct durch Ausschütteln mit Aether, Benzol, Chlorof. die Pikr. entziehen, besser ist es aber vorher für kurze Zeit mit NH^3 stark alkalisch, dann wieder sauer zu machen (vergl. §. 225). Harn braucht nicht erst mit Alkohol behandelt zu werden, es genügt mit NH^3 stark alkalisch zu machen [1]), dann wieder anzusäuern und mit Aether etc. auszuschütteln.

Bei anderen Misch. genügt es mit H^2SO^4 oder HCl haltigem Weingeist auszukochen, die Lösung im Wasserbade zu verdunsten, den Rückstand in kochendem Wasser aufzunehmen, zu filtriren und mit wenig Salzsäure zu versetzen. *In diese auf ca. 60° erwärmte Lösung gelegte weisse Wolle nimmt nach kurzer Zeit eine schöne gelbe Färbung an*, die durch Auswaschen mit Wasser nicht entfernt wird. Wo man **Bier** auf Pikrinsäure untersuchen will, thut man gut, dasselbe zu dicker Syrupsconsistenz zu verdunsten und den Rückstand in 4—5 Vol. starken Alkohols (90—94 %) zu giessen, welchen man mit Schwefelsäure angesäuert hat. Die Flüssigkeit wird nach 24 Stunden filtrirt, vom Filtrate der Alkohol abgedunstet, im Uebrigen aber, wie eben gesagt, verfahren. Nach Brunner [2]) digerirt man die in Wasser ausgewaschene Wolle mit Ammoniak, bis dieses den Farbstoff wieder ausgezogen hat, die ammoniakalische Lösung wird in Porzellanschälchen erwärmt

---

[1]) Weil ein Theil der Pikr. durch dritte Körper festgehalten wird und aus direct angesäuerter Lösung in Aether nicht übergeht.

[2]) Arch. f. Pharm. Bd. 2, p. 343 (1873). Vergl. auch Arch. d. Pharm. Bd. 16, p. 391 und Zeitschr. f. anal. Chem. Bd. 23, p. 91, Apoth.-Zeitung, Jg. 1886, p. 265.

und zuletzt unter Zusatz von Cyankalium ausgetrocknet. Es gelang Brunner durch die so entstandene Isopurpursäure 1 Milligrm. Pikrinsäure in einem Schoppen Bier nachzuweisen. Fleck dampft Bier zur Syrupconsistenz ein, versetzt mit dem 10fachen Volum abs. Alkohols, filtrirt, wäscht den Niederschlag mehrmals mit Alkohol nach, verdunstet die Auszüge zur Trockne, extrahirt mit kochendem Wasser, dampft wieder ein, erschöpft mit Aether und nimmt Pikrinsäure endlich in Benzol oder Chloroform auf.

Es ist zu beachten, dass Lösungen der Pikr. in Petroleumäther, Benzol und Chloroform fast farblos sind und dass erst nach dem Verdunsten der Rückstand die gelbe Farbe deutlich zeigt. Die Lösungen in Amylalkohol und Aether sind gelb gefärbt.

§. 189. **Eigensch. der Pikrins.** Gelingt es, durch Umkrystallisiren, abwechselnd aus Alkohol und Wasser, die Säure zu reinigen, so ist für sie die gelbe Farbe, die krystallinische Structur (2 und 2gliedr.), die Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser, Leichtlöslichkeit in kochendem Wasser und in Alkohol beachtenswerth. Diese Lösungen (namentlich die wässrigen) zeigen die gelbe Farbe intensiver als die krystallisirte Säure; sie schmecken sehr bitter. Auch in Schwefelsäure löst sich die Säure beim Erwärmen und fällt beim Verdünnen mit Wasser theilweise wieder aus dieser Lösung. Bei vorsichtigem Erhitzen im Glasröhrchen schmilzt Pikrinsäure anfangs, verdunstet dann mit gelbem, höchst bitterem Rauch und condensirt sich an den kälteren Theilen der Röhre wiederum theilweise krystallinisch. Bei zu schnellem Erhitzen verpufft sie. Das Kalisalz ist in Wasser schwer löslich, gelb, krystallinisch.

Reactionen:

1) Eine wässrige Lösung der Pikrinsäure mit Cyankalium und Kali (oder Ammoniak) schwach erwärmt, wird intensiv blutroth (§. 114, 4). Statt des Cyankaliums kann auch Schwefelkalium benutzt werden (bis zu $^1/_{5000}$ Verdünnung [1]). Traubenzucker mit verdünnter Kali- oder Natronlauge erwärmt und dann mit Pikrinsäure versetzt, liefert ebenfalls sofort tief blutrothe Färbung [2]) (Pikraminsäure — Empf. bis 1:70000).

2) Ammoniakalische Lösung von Kupfervitriol wird durch Pikrinsäure grün gefällt (noch bei $^1/_{8000}$ Verdünnung). Die Krystalle wirken stark auf polarisirtes Licht.

3) Durch bas. Bleiacetat wird Pikrinsäure gefällt. Zinnchlorür fällt gelbbraun und Ammoniak macht dann roth.

4) Lässt man eine Pikrinsäurelösung verdunsten und übergiesst den Rückstand mit 10 %tiger Salzsäure, so wird er gleich farblos (Victoriagelb — Binitrokresol erst nach einigen Minuten), lässt man dann, *ohne zu erwärmen*, die Mischung mit reinem Zink stehen, so färbt sich dieselbe schön blau (Victoriagelb, roth, später farblos). Fleck, welcher auf diese Reaction aufmerksam macht, empfiehlt dieselbe zur Untersuchung von Macaroni, Graupen, Nudeln etc. [3]). Vergl. auch §. 366.

---

[1]) Vergl. Carey Lea im Sillim. Am. Jour. (II) 32, No. 95, p. 180, auch in Fresenius „Zeitschr. f. anal. Chem.“ Bd. 1, p. 485.

[2]) Vergl. Braun in Fresenius „Ztschr. f. anal. Chem.“ Bd. IV, p. 185. Siehe auch Christel im Arch. f. Pharm. Bd. 221, p. 190 (1884).

[3]) Mit Plugge's Quecksilberlösung, mit SO^4H^2 und N^2O^3 oder Amylnitrit giebt Pikrinsäure (und Dinitrokresol) keine Färbungen. Nur *Mononitrophenole* färben sich beim Erwärmen mit Plugge's Reagens roth oder roth-

5) Nachtblau (Triphenylrosanilinhydrochlorid) in Lösung mit Eisessig fällt Pikrins. (auch Binitrokresol) grün [1]).

Die oben erwähnte Probe mit Wolle lässt noch 1/10 Milligrm. in 11 cc. Wasser (1 : 110000) erkennen.

Die im Körper aus Pikrinsäure hervorgehende braunrothe *Pikraminsäure* ist in kaltem Wasser sehr schwerlöslich, wird durch Silbernitrat braunroth, Quecksilberoxydulnitrat scharlachroth, Bleiacetat ziegelroth, ammoniakalische Kupferlösung braun amorph, Eisenchlorid braunschwarz, Zinnchlorür hellroth aus heissbereiteter Wasserlösung gefällt. Bei Gegenwart von Pikrins. wird sie auch durch Nachtblau (conf. §. 5) theilweise gefällt. (Pikrinsäure giebt mit $AgNO^3$ gelbrothen, mit $Hg^2N^2O^6$ weissgrünlichen, Bleiacetat gelbgrünen, $SnCl^2$ gelbbraunen, Fe^2Cl^6 braunrothen Niederschlag.) In Mengen, welche bei Pikrins. tödlich wirken würden, ist Pikraminsäure bei Katzen wirkungslos. Sie wird aber (z. Th. als Sulfosäure) durch den Harn wieder abgeschieden.

§. 190. Von der **Chrysophansäure** unterscheidet sich die Pikrinsäure durch ihre leichtere Löslichkeit im Wasser, durch bedeutend grössere Bitterkeit und durch die purpurrothe Farbe, welche erstere bei Behandlung mit Ammoniak, Alkalihydraten oder kohlensauren Salzen der Alkalien annimmt. Die Chrysophansäure wird spurweise durch Petroleumäther, etwas leichter durch Benzol und Chloroform aus saurer Lösung ausgeschüttelt und hinterbleibt beim Verdunsten dieser Lösungen amorph oder undeutlich krystallisirt (Unterschied von Aloëtin, vergl. §. 414). Ueber Vergift. mit Chrysoph. und *Chrysarobin* s. Kobert a. a. O.

Oxypikrinsäure oder Styphninsäure wird der mit Schwefelsäure versetzten wässrigen Lösung leichter als Pikrinsäure durch Amylalkohol entzogen, ebenso geht sie aus solcher in Chloroform, Benzol und (schwieriger) in Petroleumäther über. Während die Lösung in Amylalkohol wie die wässrige gelb ist, sind diejenigen in Chloroform, Benzol und Petroleumäther farblos. Styphninsäure krystallisirt in sechsseitigen Säulen. Sie verpufft noch leichter beim Erhitzen als die Pikrinsäure. Durch Cyankalium wird sie in kalihaltiger Lösung nicht geröthet, durch ammoniakalische Kupferlösung nicht gefällt (§. 189).

Chrysamminsäure, die in ihrem Aeussern ebenfalls Aehnlichkeit mit der Pikrinsäure zeigt, ist in kochendem Wasser mit *rother* Farbe löslich. Die Färbung bleibt auf Zusatz von Kalilauge, geht aber auf Zusatz von etwas Schwefelsäure in Gelb über. Der angesäuerten wässrigen Lösung wird Chrysamminsäure durch Amylalkohol, Chloroform, Benzol, nicht durch Petroleumäther entzogen. Die gelbe Färbung verwandelt sich beim Schütteln der Amylalkohollösung mit reinem Wasser in Roth. Um den Lösungen in Chloroform und Benzol die rothe Farbe zu ertheilen, muss man mit sehr verdünnter Kalilauge schütteln, wobei sie die Säure an diese abgeben. In kochender verdünnter SO^4H^2 löst sich die Chrysamminsäure mit brauner Farbe. Wasser fällt aus der erkalteten Flüssigkeit ein grünes Pulver. Concentrirte SO^4H^2 löst, indem Zersetzung stattfindet, bei der ein violettes Pulver abgeschieden wird. Kochen der Säure mit mässig concentrirter Kalilauge giebt schwarzbraune Lösung. Durch Schwefelammonium oder Zinnchlorür wird die Chrysamminsäure violett gefärbt, welche Färbung beim Erhitzen in Indigoblau übergeht. In den Lösungen ihrer Salze bringt Chlorbaryum zinnoberrothen, Chlorcalcium dunkelrothen, Zinkvitriol dunkelpurpurrothen, salpetersaures Silberoxyd dunkelvioletten Niederschlag hervor.

---

violett. Beim Kromer'schem Versuch bleibt o Nitrophenol farblos, die Paraverbindung wird beim Erwärmen roth, die Metaverb. braun. Mit SO^4H^2 und Aethyl- resp. Amylnitrit wird Paranitrophenol langsam roth resp. braunroth. Metanitrophenol giebt nur mit Aethylnitrit rothbraune Zone.

[1]) Vergl. Ch. Ctrbl. Jg. 1888, p. 1106 u. p. 838, 1888 Rawson u. Knecht.

Mit Kalilauge und Cyankalium erwärmt, wird die (verdünnte) Lösung der Chrysamminsäure braun.

§. **191.** Neben der Pikrinsäure hat das **Dinitrokresol**, und zwar namentlich als Kaliumverbindung (Victoriagelb, Safransurrogat), technische Verwendung gefunden, gleich wie es zum Färben von Butter, Nudeln, Backwerk, Liqueuren etc. missbraucht wurde. Wie Weyl und Gerlach durch Versuche an Hunden und Kaninchen [1]) und Rymsza [2]) bei Katzen nachwies, ist dasselbe stark giftig und deshalb wohl nicht weiter als „*zulässiges*" Safransurrogat [3]) anzusehen. Durch einen von Weyl besprochenen Todesfall eines Menschen ist dies weiter erwiesen.

Bei Katzen beobachtete Rymsza übrigens nach Dinitrokresol nur im Magen Gelbfärbung, nicht aber in den übrigen Theilen des Körpers [4]). Im Blute erwiesen sich die Blutkörperchen stark verändert — maulbeerförmig gezackt etc. — aber Methämoglobin war auch hier im hochrothgefärbtem Blute nur erkennbar, wenn das verdünnte Blut eine Zeitlang gestanden hatte. Der Harn war bei mit Dinitrokresol vergifteten Katzen gelb, nicht braun gefärbt, frei von Eiweiss und Gallenfarbstoff. Die Menge der Sulfonsäuren schien nicht vermehrt zu sein.

Die Untersuchung der Organe wurde in derselben Weise wie bei der Pikrinsäure ausgeführt (§. 188). Sicher nachgewiesen konnte das Gift nur im Mageninhalte werden. Hat man es durch Aether ausgeschüttelt, so findet man es im Rückstande als in Wasser unlösliche gelbe Masse [5]), die erst von Alkohol oder sehr verd. Kalilauge aufgenommen wird. Letztere Lösung ist orange gefärbt. Die meisten *Reactionen* der Pikrinsäure (§. 189) werden von Binitrokresol getheilt (auch die mit ammon. Kupferlösung gab das Kahlbaumsche Präparat). Auf das versch. Verhalten des Binitrokresols gegen HCl und Zn wurde schon in §. 189 aufmerksam gemacht. Zur Unterscheidung von Pikrins. und Binitrokresol ist noch das ungleiche Verhalten gegen HCl und Zinnchlorür zu verwerthen. Die Mischungen mit diesen Reagentien geben nach Zusatz von NH^3 bei ersterer braunrothe, bei letzterem kirschrothe Färbung.

Ich bemerke noch, dass Victoriagelb bei 84° schmilzt, in Wasser löslich ist.

Oxyphenole und verw. Verbindungen, Guajacol, Kreosol, Gallus- und Gerbsäure.

§. **192.** In diesem Abschnitte sollen zunächst einige Angaben über die 3 isomeren **Oxyphenole** $C^6H^6O^2$: das **Brenzcatechin** (Ortho-), **Resorcin** (Meta-) und **Hydrochinon** (Paradioxybenzol) gemacht werden. Auch sie finden neuerdings in Medicin und Technik häufiger Anwendung. Bemerkt muss hier gleich werden, dass sie zwar mit Wasserdämpfen etwas flüchtig sind und so auch in geringer Menge im wässrigen Destillate eines Körpertheiles etc. vorkommen, dass aber, wo sie direct aufgesucht werden sollen, besser das später zu besprechende Ausschüttelverfahren (conf. §. 225) in Anwendung kommt. Von den gewöhnlich dabei benutzten Flüssigkeiten, nimmt Benzol und Chloroform schwer, Essigäther sie leichter auf.

§. **193.** Ueber die **Wirkungen** des Resorcins, Brenzcatechins und Hydrochinons vergl. Andeer, Lichtheim, Kahler, Masing, Brieger,

---

[1]) Vergl. Weyl in Ber. d. d. Ch. Ges. Jg. 1888, p. 512 (Ref.) und „Die Theerfarben" 1889, p. 48. Deutsche med. W. Jg. 1889, No. 45 und Gerlach Ch. Ctrbl. Jg. 1888, p. 838.

[2]) A. a. O. [3]) Reichstagsbeschl. vom 15. Juni 1887.

[4]) Höchstens die Conjunctiva etwas gelblich.

[5]) Schon im Magen wird das eingeführte Binitrokresolkalium zersetzt und unlösliches Binitrokresol frei.

Schomacker, Laurentz, Gibbs und Hare u. A.[1]). Nach der Anwendung per os (nicht nach äusserlicher und subcutaner) liess sich *Resorcin* im Harn, aber nicht in Darmentleerungen, Speichel, Schweiss etc. darthun. Es scheint im Körper theilweise in Aetherschwefelsäuren umgewandelt zu werden und durch den ziemlich dunkelbraunschwarzen Harn zur Abscheidung zu gelangen. Auch eine theilweise Abscheidung von *Brenzcatechin* durch den Harn wurde von Masing beobachtet.

Von den drei Isomeren besitzt nach Brieger, Gibbs und Hare Brenzcatechin die stärksten Wirkungen, dann folgt Hydrochinon und dann Resorcin.

Erkennung. Bei den Versuchen, welche Laurentz ausführte[2]), liess sich durch Essigäther aus dem Blute und Speisemischungen, namentlich wenn die Flüssigkeiten mit schwefliger Säure angesäuert waren, *Hydrochinon* ausschütteln. Er fand H. nicht in den Darmentleerungen damit vergifteter Thiere, aber im Harn, wo es als Sulfosäure vorkommt, nach dem Kochen mit Schwefelsäure. Auch in den meisten Organen und namentlich im Hirn konnte er es nachweisen, aber die Abscheidung aus dem Körper scheint schnell beendet zu sein (nach 0,15 Grm. bei Menschen in ca. 15 Stunden). Dass Hydrochinon bei Phenolvergiftung im Körper entsteht und im Harn gefunden werden kann, ist schon oben angegeben (§. 183).

In ähnlicher Weise mit *Resorcin* ausgeführte Experimente Schomacker s[3]) gaben im wesentlichen übereinstimmende Resultate. Auch hier Nachweisbarkeit in fast allen Organen, wenn man zu rechter Zeit untersuchen kann, aber schnelle Ausscheidung aus dem Körper (bei Menschen nach 0,1 Grm. in 6—7 Stunden); kein Resorcin in den Darmentleerungen; im Harn meistens nur Resorcinschwefelsäure; nur bei Anwendung sehr grosser Gaben auch etwas freies Resorcin dort nachweisbar.

Ganz ähnliche Resultate hatten auch die von Schomacker mit *Brenzcatechin* ausgeführten Experimente. Aber auch er konnte in Uebereinstimmung mit Baumann und Herter[4]) u. A. keinen Uebergang in Sulfosäure bei ihm nachweisen.

§. **194. Reactionen: Hydrochinon** färbt 1) sich mit Eisenchlorid braun und giebt dann grünschillernden krystallinischen Niederschlag (grünes Hydrochinon. Empf. bis zu $^1/_{50}$ Milligrm.). Auch mit Silbernitrat ($^1/_{50}$ Milligrm.), wenig Chromsäure, Brombromkalium, Jodjodkalium etc. gelingt diese Reaction, und beim Erwärmen mit etwas grösseren Mengen der Reagentien nimmt man

---

[1]) Jahresb. f. Toxicol. Jg. 1880, p. 252 und Masing „Beitr. zur Kenntniss der Eigensch. des Brenzcatechins“, Diss. Dorpat 1882.

[2]) Beitr. z. for. chem. Nachw. des Hydrochinons und Arbutins, Diss. Dorpat 1886.

[3]) Beitr. z. for. chem. Nachw. des Resorcins und Brenzcatechins, Diss. Dorpat 1886. Vergift. mit *Thioresorcin* vergl. Amon. Ch. Ctrbl. Jg. 1890, I, p. 95.

[4]) Vergl. Baumann in der Ztschr. für anal. Chem. B. 22, p. 139 (1883).

den Geruch des Chinons [1]) wahr. Mit am besten erhält man die Krystalle des Hydrochinons, wenn man das Ausgeschüttelte anfeuchtet und kurze Zeit unter eine Glocke bringt, unter der sich etwas Brom befindet. Die grünschillernden Nadeln werden durch Ammoniak intensiv grün. Chlor wirkt dem Brom ähnlich, aber die Ammoniakfärbung ist weniger schön.

2) Fröhde's Reagens löst Hydrochinon violett, conc. Schwefelsäure farblos. Letztere Lösung wird durch Salpetersäure vorübergehend grün (1/50 Milligrm.), durch Eisenchlorid olivengrün (1/50 Milligrm.). Vanadinschwefelsäure (Bihydrat) löst, indem sich violette und blaue Streifen zeigen (1/10 Milligrm.).

3) Phtalsäure (1,5) und Schwefelsäure (10) geben mit H. bei vorsichtigem Erwärmen schöne rosa Färbung (1/10 Milligrm.).

4) Führt man mit H. die Kromer'sche Reaction des Phenols (§. 185, 8) aus, so färbt es grün und dann gelb.

§. **195. Brenzcatechin** färbt sich 1) mit Eisenchloridlösung grün, die Mischung wird durch Ammoniak roth, blau und violett (0,0001 Grm.).

2) Mit Alkalien wird B. an der Luft grünlich und dann schwarz; Chlorkalk macht blaugrün.

3) Es reducirt Gold-, Silber- und alkalische Kupferlösung und giebt mit Bleiacetat in Essigsäure löslichen Niederschlag.

4) Fröhde's Reagens und Vanadinschwefelsäure färben blaugrün. Bei der Kromer'schen Phenolprobe färbt auch das Brenzcatechin dunkelgrün und dann gelb.

§. **196. Resorcin** wird 1) mit Eisenchlorid (0,001 Grm.) und auch mit Chlorkalk (0,0001 Grm.) violett. Mit Ammoniak wird es an der Luft rosenroth und aus ammoniakalischer Silberlösung reducirt es Silber.

2) Durch Brombromkalium wird Resorcin als gelbe krystallinische Masse gefällt (0,0005 Grm.).

3) R. wird durch Fröhde's Reagens violett (0,0005 Grm.), durch Vanadinschwefelsäure (Monohydrat) blau, dann violett gefärbt (0,0005 Grm.). (Im Spectr. sah Mesing, auch bei Fröhde's Reag., nach Verdünnen mit SO^4H^2 Absorptionen von 592—530).

4) Erwärmt man Resorcin in Alkohollösung mit Rohrzucker und Salzsäure, so entsteht schöne Rothfärbung (ebenso beim Pyrogallol).

5) Erhitzt mit Phtalsäureanhydrid, bis die fast siedende Masse rothbräunlich geworden, giebt Resorcin das, in verdünnter Natronlauge gelöst, prachtvoll grünschillernde Fluorescin.

6) Löst man R. in Aether, giesst einige Tropfen rauchende Salpetersäure hinzu und lässt 24 Stunden im Reagensglase stehen, so erhält man Krystalle von Diazoresorcin, welches sich in Ammoniak blauviolett löst.

7) Mischt man etwas gepulvertes Natriumnitrit mit conc. Schwefel-

[1]) Ueber Wirkungen und Nachweis des *Chinons* s. Schulz im Ch. Ctrbl. Jg. 1892, I, p. 414.

säure und setzt Resorcin hinzu, so wird die Mischung violett, blau, dann braun; löst man nach kurzem Stehen auf dem Wasserbade in Wasser, übersättigt dann mit Ammoniak und schüttelt mit Amylalkohol, so färbt sich dieser roth, in zinnoberroth fluorescirend. In angesäuerter wässriger Lösung wird Resorcin nach Bornträger gleichfalls durch salpetrige Säure (in stat. nasc.) blutroth (Thymol gelbroth, dasselbe zeigt ausserdem den obstartigen Geruch von Thymolnitrit). Mischt man Nitrit, Gyps und Natriumbisulfat, befeuchtet mit Wasser und erwärmt man darauf mit Resorcinlösung, so färbt sich diese Mischung chromgrün und es zeigen sich am oberen Theile des Reagensglases rothe Tropfen (Thymol färbt die Mischung roth — Bornträger). Löst man R. (0,0006) in conc. Schwefelsäure (5—7 Tropfen) und giebt dann alkohol. Lösung von Aethyl- oder Amylnitirt hinzu, so tritt blaue Färbung ein, die nach Wasserzusatz rothgelb, nach Sättigung mit Ammoniak roth, grünlich fluorescirend wird. Noch schöner ist die Färbung (Mesing), wenn man einen mit Amylnitrit benetzten Glasstab möglichst nahe über die Mischung von R. und SO^4H^2 hält. Verdünnt man später mit conc. SO^4H^2, so erhält man ein Spectr. mit einem Band 588—520. Stehen an der Luft oder Wasserzusatz macht dann himbeerroth (Absorpt. von Violett bis 512). Die Färb. mit Amylnitrit ist stärker als die mit KNO^2, bei der man aber auch im Spectr. Absorpt. von 582—550 beobachtet.

8) Schwefelsäure mit $^1/_{60}$ HNO^3 färbt vorübergehend blau, dann violett. Nach Zusatz von Wasser sieht man ein Spectr. mit Absorpt. von 579—527, später auch Absorpt. von Violett bis 512. Mischt man R. mit Chlorzink, dann mit Jodtinctur und Ammoniak, so tritt Blaufärbung ein (0,00005 Grm.).

9) Ueber das Verhalten des Resorcins gegen Chloroform oder Chloral und Natron vergl. §. 150, 3 [1]). Bei der Kromer'schen Phenolreaction (§. 185, 8) färbt es sich bei geringer Concentration der Lösung gelb, bei stärkerer roth, aber nicht violett.

§. **197.** An die Besprechung des Hydrochinons mag hier ferner diejenige des **Arbutins** gleich angeschlossen werden, welches durch Kochen mit verd. Säuren zu Glycose und Hydrochinon (Methylhydrochinon) zersetzt wird. Es liefert in den Harn gleichfalls gepaarte Schwefelsäuren (Mering), aus denen beim Kochen mit Salzsäure Hydrochinon (und Methylhydrochinon) abgespalten wird. Nach der Annahme von Lewin wird es im Körper ganz oder theilweise zu Hydrochinon zerlegt, während Feibes und Paschkis meinen, dass wenigstens ein Theil des Arbutins sich dieser Zersetzung entziehe. Die von Laurentz ausgeführten Thierversuche ergaben, dass Arbutin nach Einführung per os eine Zeit lang in allen Organen nachweisbar sei, dass es gleichfalls ziemlich schnell wieder den Körper verlässt und dass es theilweise unzersetzt durch den Harn abgeschieden werden kann. Ein beträchtlicher Theil bildet jedenfalls eine gepaarte Schwefelsäure, aus der Kochen mit verdünnter Salzsäure etc., Hydrochinon abspaltet. In den Darmentleerungen liess sich Arbutin nicht nachweisen. Siehe auch Anm. zu §. 411.

---

[1]) Siehe auch Schwarz und Raupenstrauch im Ch. Ctrbl. Jg. 1889, Ip. 36 und Scholvien ib. 1891, I, p. 1094.

§. 198. Die **Abscheidung** des Arbutins aus Mischungen mit Harn, Blut, Speisen etc. gelang Laurentz am besten, wie die des Hydrochinons, mit Essigäther, event. aus einer mit schwefliger Säure versetzten Lösung.

§. 199. Von **Reactionen** des Arbutins nenne ich folgende: 1) Fröhde's Reagens verhält sich gegen A. wie gegen Hydrochinon ($^1/_{50}$ Milligrm.), conc. Schwefelsäure und ein Tropfen verd. Eisenchloridlösung färben beim Erwärmen dunkelbraun ($^1/_{50}$ Milligrm.), Schwefelsäure allein nur schmutzigbraun, Vanadinschwefelsäure wirkt wie gegen Hydrochinon ($^1/_{50}$ Milligrm.).

2) Eisenchlorid färbt beim Erwärmen wässrige Arbutinlösung stahlblau (1 Milligrm.), Bromdämpfe und später Ammoniakeinwirkung machen allmählig schön grün (keine Krystalle mit Brom).

3) Chlorwasser und Ammoniak geben grüne Mischung ($^1/_{10}$ Milligrm.). Erwärmt man mit Chlorwasser und setzt dann Ammoniak und Ferridcyankalium hinzu, so sieht man braune bis braunviolette Färbung. Vor Verwechselungen des Arbutins mit Chinin ist man dadurch geschützt, dass ersteres aus saurer, letzteres aus alkalischer Lösung ausgeschüttelt wird (§. 250).

§. **200. Guajacol, Kreosol, Kreosot.** Recht wohl lassen sich durch Destillation, ähnlich dem Phenol, die Methylabkömmlinge des Brenzcatechins *Guajacol* (Methylbrenzcatechin) und *Kreosol* (Methylguajacol) aus Mischungen abscheiden. Beide sind als Hauptbestandtheile des *Buchentheerkreosots*, die häufig auch jetzt für sich medicinisch verwendet werden, von uns zu berücksichtigen.

Nach Verwendung grösserer Gaben verursachte beim Menschen *Guajacol* ziemlich bedenkliche **Symptome** und es erwies sich der Harn, dem Carbolharn ähnlich, dunkelgefärbt aber eiweissfrei (Kobert). Nach Marfori [1]) verlässt G. den Körper mit dem Harn als Sulfonsäure. Auf das Blut soll es nicht merkbar einwirken.

Guajacol schmilzt bei 28,5° und siedet bei 204°. Wenn rein, löst es sich klar in 50 Th. Wasser.

Reactionen:

1) Guajacol, in 2 cc. Schwefelsäure gelöst, färbt sich orangeroth bis ziegelroth. Im Spectrum Absorpt. der violetten Seite bis 500, selbst bis 530.

2) 1 Tropfen Guajacol in ca. 3—5 Tropfen Spir. nitr. aeth. gelöst und mit 2 cc. H^2SO^4 gemischt, giebt kirschrothe Färbung (Spectrum wie oben). Auf Zusatz von Wasser Trübung.

3) Alkoholische Lösung von Guajacol (1 Tropfen in 2 cc. Alkohol) färbt sich auf Zusatz von wenig Ferrichlorid blau, von mehr grün.

Die grüne wie auch die blaue Flüssigkeit zeigen gleiche Spectra Absorpt. von 650—610 mit einem schwachen Schatten bis 587 nebst schwacher Absorpt. des Violett bis etwa 450.

Diese Eigenschaft, auch die Löslichkeit in Alkalilösungen, theilt mit ihm das **Kreosol** (Siedep. 220°). Neuerdings sind Guajacol und Kreosol auch in weiteren Combinationen z. B. mit *Kohlensäure* in Verwendung ge-

---

[1]) Vergl. Ch. Ctrbl. Jg. 1890, II, p. 155, siehe weiter Wyss in D. med. Wochenschr. Jg. 1894, No. 13 u. 14. — Tödl. Vergift. eines Menschen nach 5 Grm. — Im Harn Hämoglobin, Albumin, Gallensäure etc. Verg. durch Kreosot s. Ch. Ctrbl. Jg. 1889, I, p. 197.

kommen, in denen die bacterienfeindlichen Eigenschaften erhalten, aber alle Nebenwirkungen aufgehoben sein sollen[1]).

Zum **Unterschiede der Carbolsäure von Kreosot** kann besonders ihr Verhalten gegen Eisenchlorid dienen. Eine Mischung von je einem Tropfen Kreosot und Eisenchloridlösung (1 : 20) mit 2 cc. Weingeist ist grün. Versetzt man mit Wasser, so entfärbt sich die Flüssigkeit, indem ein Theil des Kreosots sich ausscheidet. Bei Anwesenheit von Carbolsäure wird nach Wasserzusatz die Mischung dauernd blaulila. Leider kann dies nur bei ganz reinem Kreosot gebraucht werden und giebt es bisher kein Mittel, das mit Carbolsäure gemengte Kreosot näher nachzuweisen[2]). Bei der Probe von Lex färbt sich reines Kreosot braun oder grünlich. Die Probe von Plugge sah ich, ebenso wie Flückiger, auch mit reinem Kreosot gelingen. Auch die Probe von Rice beobachtete dieser mit Kreosot. Die von Morson gemachte Angabe, dass Kreosot in (etwas verdünntem) Glycerin schwerlöslich sei, während Carbolsäure sich mit demselben in allen Verhältnissen mische, desgl. die Erfahrung, dass Phenol mit Collodium gelatinös wird, Kreosol nicht, dürften für uns gleichfalls nicht völlig genügen. (Conf. §. 185).

§. **201.** Unter den **Dioxyphenolen** verdient besonders das **Pyrogallol** (Pyrogallussäure) hier erwähnt zu werden, welches als Medicament, als Mittel zum Färben der Haare etc., ferner in der Photographie Verwendung findet. Ueber die **Wirkungen** desselben liegen Mittheilungen von Personne, Zeidell, Baumann und Herter, Neisser, Natanson, Smith u. A. vor[2]). Diesen zufolge ist Pyrogallol ein starkes Blutgift mit stark reducirenden Eigenschaften. Es wandelt das Oxyhämoglobin in Methämoglobin (und Hämatin) um und ersteres ist auch bei Menschen nach Pyrogallolvergift. im mitunter grünbraun gefärbten Harn neben Boström'schen Tröpfchen und Hämoglobin beobachtet worden. Die Blutkörperchen sind gleichfalls meistens stark verändert (vergl. Wedl Sitz.-Ber. der Wiener Ak. Jg. 1871, p. 405 u. Natanson). Im Harn findet P. sich als Sulfonsäure wieder.

§. **202. Nachweis.** Da Pyrogallol mit Wasserdämpfen nur wenig flüchtig ist, so ist es besser, dasselbe durch Ausschütteln mit Aether (§. 225 und §. 192) aus Mischungen zu isoliren.

---

[1]) Auch das *Benzoylguajacol* oder *Benzosol* (Schmelzp. = 58°, 5) ist zu med. Gebrauch empfohlen. Es lässt sich aus sauren Mischungen durch Petroläther ausschütteln, wird durch SO^4H^2 gelbgrün, mit Fröhde's Reag. violett, roth, blau und grün, mit Vanadinschwefels. grün (in Lös. mit SO^4H^2 violett bis grünblau), KNO^3 macht in der Lös. mit SO^4H^2 gelb, dann grün, Fe^2Cl^6 in ders. violett, grün und blau, $NaNO^2$ und Amylnitrit grün, violett und gelb, Zucker roth, Aceton (verd. Lös.) roth. Auch das *Guajacolsalol* wird durch Petroläth. ausgeschüttelt. Es färbt sich in Alkohollös. mit Fe^2Cl^6 wein- bis violettroth, mit wenig SO^4H^2 hellroth, mit SO^4H^2 und KNO^2 grün, blau, zuletzt weinroth, mit SO^4H^2 und Amylnitrit röthlich und dann grün. Die Lös. in SO^4H^2 wird mit wenig Aceton roth, mit Zucker hochroth. Vanadinschwefels. macht grün bis schwarzblau, Fröhde's Reag. violett, dann smaragdgrün. *Styracol* (Zimmtsaures Guajacol) wird durch Benzol ausgeschüttelt; es färbt sich mit H^2SO^4 gelb, mit Vanadinschwefelsäure violett, dann grün (Leuzinger).

[2]) Vergl. Personne in d. Compt. rend. T. 79, p. 14, Jüdell in Med. chem. Unters. H. 3, p. 422 (1867) und „Ueber d. Verh. d. Gallus- und Pyrogalluss. im Org., Diss. Göttingen 1869, Natanson „Beitr. z. Kenntn. d. Pyrogallolwirk., Diss. Dorpat 1888, Baumann und Herter Ztschr. f. phys. Chem. 1, 1877, p. 249, Neisser Ztschr. f. Kl. Med. Jg. 1879, p. 88, Smith Pacif. med. Journ. Jg. 1891, No. 8, Gibbs u. Hare Ch. Ctrbl. Jg. 1890, II, p. 156, Vitali Boll. chim. farm. Jg. 1893, p. 449 und Orosi Jg. 1894.

Reactionen:

1) Es färbt sich mit Eisenoxyduloxydlösungen tintenfarben, mit Eisenchlorid roth und wird durch Leim nicht gefällt. Aus Silber-, Gold- und Quecksilberoxydulsalzen scheidet es Metall ab, aus alkohol. Lösung von Eisenoxydsulfat Oxydulsulfat.

2) Mit Kalkwasser oder verd. Kalilauge färbt es sich roth bis violett.

3) Mit Jodlösung bei Gegenwart indiff. Salze wird es ebenfalls roth.

4) Gegen Plugge'sche Quecksilberlösung reagirt es wie Phenol (§. 185), bei der Kromer'schen Phenolprobe färbt es anfangs roth, dann rasch braun. Auf die Haut gebracht, erzeugt Pyrogallol braune Flecken.

5) Erwärmt man Pyrogallol mit Ammoniumoxalat zum Schmelzen, so entsteht rufigallussaures Ammon, das sich in Wasser mit schön rother Farbe löst. Diese Solution giebt mit Ferridcyankalium und Kaliumbichromat braunen, in Alkohol unlösl. Niederschlag, mit Essigsäure, dann mit Cyankalium und Quecksilberoxydulnitrat gemengt, schwarzen Niederschlag, wird aber durch Eisenchlorid, Nitroprussidnatrium und Platinchlorid nicht verändert (Kliebahn).

Der **Harn** [1]) der mit Pyrogallol Behandelten wird durch Fe^2Cl^6 dunkel blauschwarz und mit NH^3 roth (Vitali). Aber nur in der ersten Zeit nach Einführung des Giftes wurde diese React. beobachtet. Später hört die Abscheidung des P. auf und es werden Oxydationsproducte gebildet. In den Organen vergifteter Thiere konnte Pyrog. nicht von Vitali aufgefunden werden.

§. **203.** In manchen dieser Eigenschaften — auch darin, dass sie mit Aether aus Wasserlösungen ausgeschüttelt werden kann — stimmt mit dem Pyrogallol die **Gallussäure** überein, welche in vielen Pflanzen als Begleiterin der Gerbsäuren vorkommt und durch Fäulniss, desgl. unter Einfluss des Thierkörpers aus Tannin hervorgeht. Gallussäure wird mitunter als Medicament benutzt. Extra corpus verwandelt sie Oxyhämoglobin in Methämoglobin (Vorkampf-Laue [2]), bei Einführung per os in den Körper ist das nicht beobachtet. Gall. soll unverändert durch den Harn abgeschieden werden (Moerner).

Die *Gallussäure* theilt mit Pyrogallol und den Gerbsäuren die Eigenschaft, Eisenoxyduloxydsalze zu bläuen und mit Alkalien bei Gegenwart von Sauerstoff gelbe, grüne, bläuliche, endlich aber braune Färbung anzunehmen. Mit Kupfer- und Bleiacetat giebt sie Niederschläge, sie reducirt allmählig Silber- und Goldsalze. G. wird durch pikrinsaures Ammon roth und schnell grün gefärbt (Gerbsäure und Pyrogallol sollen nur röthlich werden. — Dudley). Mengt man eine Lösung von Gallussäure mit Cyankaliumsolution, so tritt beim Schütteln Rothfärbung ein, die beim Stehen der Flüssigkeit schwindet, aber durch erneuertes Umschütteln mehrmals wieder hervorgerufen werden kann. Als wesentlicher Unterschied von der Gallusgerbsäure gilt die Krystallinität der Gallussäure und die Unfähigkeit, Leim aus seinen Lösungen zu fällen.

§. **204.** Auch die *Gallusgerbsäure*, die, so wie sie im Handel vorliegt, im Wesentlichen als eine *Digallussäure* anzusehen ist, wirkt extra corpus der Gall. ähnlich auf Blut, d. h. sie lässt Methämoglobin (später Hämatin) entstehen [3]). Bei Einführung in den Körper wird sie wegen ihrer Verwandschaft zu Eiweiss etc. so langsam resorbirt, dass dies nicht weiter in Betracht kommt. In den Harn tritt sie nur in geringer Menge als Gallussäure über. Diese Gerbsäure interessirt uns wegen ihres häufigen Vor-

---

[1]) Derselbe gab mit KHO Geruch nach Trimethylamin.

[2]) „Beitr. z. Kenntn. d. Methämoglobins“, Diss. Dorpat 1892. Vergl. auch bei Pyrogallol die Arbeiten von Personne, Jüdell u. A.

[3]) Sonstige Wirkungen der Gerb- und Gallussäure siehe Baumann Ch. Ctrbl. Jg. 1892, I, p. 720.

kommens in Pflanzen, ihrer vielfachen Verwendung in Technik und Medicin, namentlich auch als *Antidot bei Vergiftungen* mit Alkaloiden etc.

§. 205. „**Gerbsäure**" gilt uns als Gruppenbezeichnung für eine grosse Anzahl in Pflanzen vorkommender Körper, welche chemisch schwer, vom Standpunkt der Pflanzenphysiologie und Technik leicht als zusammengehörig definirt werden können. Im Namen „Gerbsäure" liegt bereits die Eigenschaft angedeutet, die dem erwähnten Stoffe eigenthümlich ist. Sie zeichnen sich aus durch bedeutende Verwandtschaft zum Eiweiss, Leim etc., und die Verbindungen, welche sie bei Einwirkung auf Haut mit diesen geben, bieten den ersten Anstoss zum Uebergang der letzteren in Leder. Im Uebrigen sind die verschiedenen Gerbsäuren, die rein oder in Form der sie führenden Pflanzentheile in der Praxis benutzt werden, verschieden zusammengesetzt. Wir haben als besonders wichtige Repräsentanten dieser Klasse ausser der Gallusgerbsäure (Tannin) der türkischen und chinesischen Galläpfel und den dieser nahestehenden Gerbst. des Sumach, der Myrobalanen, Dividivi und Bablah, diejenigen der Fichten-, Eichen-, Ulmen-, Weiden- und anderer, beim Gerben benutzter, Rinden, die Kaffee- und Catechu-Gerbsäure und die in den als Medicament verwendeten Droguen, der Kino, Ratanhia, Tormentillwurzel, Granatrinde, Rhabarber etc. zu nennen.

§. 206. **Wirkung.** Wenn solche Gerbsäuren in grösserer Menge in den Darm gelangen, so werden sie örtlich wirken (siehe oben). Man wird hoffen können, bei tödtlichem Ausgange bei der Autopsie die Symptome einer solchen Affection darthun zu können. Bei äusserlicher Application der Gerbsäuren wird es nicht leicht zu einer Allgemeinvergiftung kommen, weil sie auch hier als colloidale Körper erst nach geschehener Zersetzung resorbirt werden.

Einer Zersetzung, wobei nur einige Gallussäure, die meisten Phlobaphene (Eichenroth etc.) bilden, unterliegen die Gerbsäuren schnell wenn sie sich im Darmtractus befinden. Immerhin wird sich aber bei tödtlichem Ausgange einer Gerbsäurevergiftung hoffen lassen, dass sich ein Theil des Giftes unzersetzt, oder doch in Verbindungsformen erhalten hat, aus denen man es leicht wieder abscheiden kann.

§. 207. Bei der **Abscheidung** benutzt man die Löslichkeit in Aetheralkohol, welcher selbst aus dem Leder die Gerbsäure wieder extrahirt. Das Object wird möglichst vollständig ausgetrocknet und dann ausgezogen. Der nach etwa 24stündiger Maceration erlangte Auszug wird nach dem Filtriren der Destillation und der Rückstand einer Behandlung mit Wasser unterworfen, bei der Fette etc. ungelöst bleiben. Ist die Wasserlösung nicht zu dunkel gefärbt, so kann man diese benutzen, um direct eine Reaction mit Eisenoxyduloxydlösung vorzunehmen. Sollte der Wasserauszug sehr dunkel gefärbt sein, so würde man zum Zweck weiterer Reinigung zunächst die Gerbsäure mit Bleiacetat fällen und aus dem gut ausgewaschenen Bleiniederschlage die Gerbsäure durch H^2S wieder frei machen. Indessen würde dies nicht ohne Verlust ausführbar sein. Da Essigäther, besonders bei Gegenwart von NaCl, viele Gerbsäuren aus der Wasserlösung beim Ausschütteln fortnimmt, so kann dieser häufig bei der Reinigung der Gerbstoffe gebraucht werden.

§. 208. **Reactionen:** Alle Gerbsäuren färben sich mit Eisenoxyduloxydlösungen entweder tintenfarben oder grün; sie werden durch Leim gefällt.

Von anderen Reactionen, durch welche sich die *Gerbsäuren* auszeichnen, nenne ich:

1) Ihr Vermögen, aus alkalischer Kupferlösung beim Erwärmen Kupferoxydul abzuscheiden.

2) Aus Silbernitrat- und Goldchloridlösungen beim Erhitzen Silber und Gold zu reduciren.

3) Mit Blei- und Kupferacetat, desgl. mit vielen Alkaloiden amorphe Niederschläge zu geben (Kaffeegerbsäure fällt Alkaloide nicht).

4) Durch Zinnchlorür gefällt zu werden.

5) Auch durch Brechweinsteine werden die meisten Gerbsäuren in ihren wässrigen Lösungen gefällt (Rhabarbergerbsäure nicht).

§. **209**. Das mit dem Pyrogallol isomere **Phloroglucin** soll nach Gibbs und Hare (a. a. O.) dem ersteren ähnlich, aber schwächer wirken. Es soll Blutkörperchen lösen und das Blut eigenthümlich lackfarben machen.

Phloroglucin kann aus wässrigen Auszügen,| aus Organen etc. gleichfalls durch Ausschütteln mit Aether isolirt werden. Unter seinen React., die im Allgemeinen etwas .an die des Resorcins erinnern, nenne ich folgende:

1) Eisenchlorid färbt die Wasserlösung violettroth,

2) Vanillin, desgl. Coniferin und conc. Salzsäure färben roth, dementsprechend wird auch ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan durch Phloroglucin roth,

4) Mit Kaliumnitrit und Anilinsalz (ebenso Salz des Toluidins, Xylidins etc.) färbt sich Phloroglucin in neutr. Lösung schön roth (Weselsky, Nickel),

4) Nitroprussidnatrium färbt bei Gegenwart von NaHO violett. Die süssschmeckenden Krystalle des Phloroglucins sind in Wasser, Alkohol, Aether leicht löslich.

Naphtalin, Naphtole.

§. **210. Naphtalin,** welches in der Medicin, chem. Industrie (Carburiren von Leuchtgas) und als Mottenmittel gebraucht wird, ist von Stewart, Lehmann, Pick, Fronmüller u. A. [1]) auf seine Wirkungsweise untersucht worden, auf deren Arbeiten hier verwiesen sein mag. Vergiftungen mit tödl. Ausgang sind nicht verzeichnet. Den mitunter eiweisshaltigen Harn der Patienten fand man mehrfach sehr dunkel gefärbt. Er enthält nach Edlefsen α und β Naphtol und Naphtolglycuronsäure.

Nachweis. Aus Mischungen kann Naphtalin mit Wasserdämpfen verflüchtigt und aus dem Destillate durch Aether ausgeschüttelt werden. Schmelzp. = 79 2°,, Siedep. = 218° N., kryst. in blättrigen farblosen Krystallen, lösl. in Alkohol und in Aether, characteristisch riechend.

Reactionen: 1) Trockenes Naphtalin (0,1) löst sich nach Reuter in geschmolzenem Chloralhydrat (2,5) farblos und bleibt auch bei 10 Minuten langem Erwärmen im Wasserbade farblos (α Naphtol wird roth, β Naphtol blau). Erwärmt man die Mischung unter Zusatz von 5 Tropf. Salzsäure, so wird Naphtalin höchstens blassrosa (α Naphtol dunkelgrünblau, β Naphtol gelb), fügt man zu letzterer Mischung noch etwas Zink, so wird Naphtalin violett und bräunlich (α Naphtol blauviolett flockig, mit Alkohol rothviolett und fluorescirend, β Naphtol dunkelbraun und mit Alkohol gelb, blau fluorescirend). 2) Mit Pikrinsäure giebt Naphtalin in Aetherlösung kryst. gelbe Verbindung (Anthraceen rothe).

§. **211.** Zur Erkennung von **Naphtalinharn** können folgende Reactionen desselben dienen, auf welche Edlefsen aufmerksam macht:

1) Versetzt man mit HCl und Chlorkalk und schüttelt dann mit Aether aus, so wird dieser, mit Resorcinlösung geschichtet, roth (β Naphtolchinon).

2) Metadiamidobenzol giebt in Alkohollös. des ausgeschüttelten Naphtalins nach Zusatz von Natronlauge weissen Niederschlag, der sich beim Kochen löst.

3) Erwärmen mit 4 Vol. SO^4H^2 auf 100°, Verdünnen mit Wasser, Neutralisiren mit Bleicarbonat giebt eine Flüssigkeit, welche durch Eisenchlorid violett gefärbt wird (β Naphtol).

---

[1]) Eine Zusammenstellung der bis 1885 gelieferten Arbeiten siehe in Schmidt's Jahrb. Jg. 1885, No. 3, p. 238. Vergl. auch Jahresb. f. Pharmac. Jg. 1886, p. 459 und Ch. Ctrbl. Jg. 1888,

4) Lässt man den Harn 2—3 Tage stehen und versetzt dann mit conc. Essigsäure, so wird er hellkirschroth und soll dann auch Purpurfärbung mit Phenol geben (*α* Naphtolglycuronsäure).

§. **212.** Auch das *α* **und** *β* **Naphtol** werden in der Medicin häufiger verwendet. Beide sind krystallinisch, bei resp. 94° und 122° schmelzend, bei resp. 280° und 285° siedend, schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich, mit Wasserdämpfen flüchtig. Auch das Naphthol scheint beim Durchgang durch den Körper zum Theil mit Glycuronsäure gepaart zu werden, selbst dann, wenn es von Wundflächen aufgenommen wurde. Aus dem Harn hat man es durch Destillation mit nicht zu wenig Salzsäure und durch Ausschütteln des Destillates mit Aether gewonnen. Im Rückstande der Aetherauszüge erkennt man *β* Naphthol durch die Lustgarten'sche Chloroformprobe (§. 150, 2). Empfindlichkeit bis 0,016 Grm. *α* Naphthol giebt, in 15%tiger alkoholischer Lösung mit wenig Zucker und dann mit 2 Raumtheilen concentrirter Schwefelsäure versetzt, beim Ausschütteln eine tiefviolette Färbung. Siehe auch §. 210 und 211.

α Naphtol giebt mit einer Mischung von 1 $K^2Cr^2O^7$, 1 NHO^4 von 1,4 und 100 Wasser schwarzen Niederschlag, *β* Naphtol (auch Salol, Benzonaphtol, Naphtalin) thut das nicht. Mit einer Lösung von 0,05 Sulfanilsäure in 566 Normalschwefelsäure und Zusatz verd. SO^4H^2 soll *α* Naphtol blutroth, *β* Naphtol gelbroth werden (Aymonier).

Auch auf das *β naphtolsaure Calcium*, das jetzt unter dem Namen „*Asaprol*“ und „*Abrastol*“ zum Conserviren des Weines benutzt wird, mag hier kurz hingewiesen werden. Es wird durch längeres Kochen mit HCl zersetzt, so dass man dann das *β* Naphtol durch Benzol ausschütteln und mit Chloroform und KHO durch die Blaufärbung nachweisen kann.

Das *β Naphtolcarbonat*, welches in saurem und ammoniakal. Wasser, desgl. in Alkohol schwerlösl. ist, lässt sich durch Benzol ausschütteln. Wird es in kochender SO^4H^2 gelöst, so färbt es sich mit Furfurolwasser roth (Leuzinger). Das *Benzonaphtol* (Naphtylbenzoat) wird aus sauren Flüss. durch Petroläther, Benzol, Chlorof. ausgeschüttelt. Es löst sich in kalter SO^4H^2 gelb, in warmer violett, grün fluorescirend. Die gelbe Lös. in SO^4H^2 wird mit Vanadinschwefels. oder KNO^3 violett, roth, und blau, mit Fr. R. violett, mit Fe^3Cl^6 roth, mit Rohrzucker roth und violett, mit Traubenzucker violett und blau, mit Furfurolwasser roth, mit alkoh. Lös. von Aceton eigelb, mit Bromalhydrat orange. Ueber Betol s. §. 372.

Aetherische Oele, Thymol, Camphor etc.

§. **213. Allgemeines.** Auch die Frage, ob ätherische Oele in einem Objecte vorhanden seien, kann dem Experten vorgelegt werden, namentlich da einzelne dieser in verbrecherischer Absicht (Oleum Ledi palustr., Sabinae), und andere als Medicament, auch wohl als Antidot (Oleum Terebinthinae) Verwendung finden.

Der **Nachweis** lässt sich mitunter durch eine Destillation mit Wasserdampf, die man mit dem Objecte (Magen- und Darminhalt) ausführt, lösen. Dem wässrigen Destillate werden die äth. Oele durch Ausschütteln mit Aether oder möglichst leicht siedendem Petroleumäther [1]) entzogen. Die Verdunstung bei Zimmertemperatur findet auf einer Glasschale mit parallelen Wänden statt und man muss möglichst genau den Moment abpassen, wo die letzten Antheile des Aethers verschwinden, weil sich später auch das Oel ver-

---

[1]) Um Petroläther möglichst geruchfrei zu erhalten, kann er mehrmals über reines Schweinefett oder Paraffin rectificirt werden.

flüchtigt. Eine kleine Menge dieser Oele kann als **Corpus delicti** aufbewahrt werden.

Die **Unterscheidung** der Oele wurde meist dem Geruchsinne überlassen, doch besitzt die Chemie auch einige Hülfmittel der Diagnose. So vergl. über Bittermandelöl §. 119 u. §. 177. — Das Oel des *Ledum palustre* wird allmählich theilweise krystallinisch, der flüssige Antheil mit Schwefelsäure rothbraun und violett, mit dieser Säure und Eisenchlorid violett, und, in Chloroformlösung dem Gemische dargeboten, kirsch- bis weinroth. Senföl wirkt blasenziehend, siehe §. 126.

Ueber Erkennung äth. Oele habe ich 1875 Aufsätze im Pharm. Journ. and Trans. V. 6, p. 681 u. p. 721, später auch Arch. für Pharm. B. 9 (1878) p. 289, Pharm. Ztschr. Jg. 1886, p. 401 (Waeber) erscheinen lassen, aus welchen ich hier Einiges einschalte.

Als Reagentien empfehle ich namentlich I. eine ätherische Bromlösung (1 : 20), II. ein unreines Chloral, welches Pfefferminzöl intensiv johannisbeerroth färben muss [1]), III. alkoholische Salzsäure, IV. reine Schwefelsäure, V. Fröhde's Reagens (siehe §. 226, 20), VI. rauchende Salpetersäure, VII. Pikrinsäure, VIII. Mischung von 6 vol. conc. reiner Schwefelsäure mit 1 vol. einer wässrigen Lösung von Eisenchlorid (1 : 20). Gegen dieselben zeigen einige der wichtigeren äth. Oele folgendes Verhalten.

Terpentinöl bleibt mit I farblos, mit II wird es allmählig blassröthlich, mit III gelbbraun, mit IV und V rothbraun, dann blutroth, mit VI unter Zischen roth. Pikrinsäure wird von Terpentinöl nur in der Wärme leicht gelöst, wobei, wenn das Oel verharzt ist, mitunter rothbraune Färbung eintritt. Die Lösung giebt beim Erkalten krystallinische Abscheidungen. Mit VIII wird T. braun, rothgesäumt.

Kümmelöl bleibt mit I und II farblos, mit III wird es allmählig tief braunroth und scheidet Krystalle ab, mit IV guttigelb, später karmin- bis kirschroth, mit V dunkelgelb, schnell karminroth, mit VIII gelborange und kirschroth, mit VI unter Zischen schön roth, dann braun. Es löst Pikrinsäure schon in der Kälte leicht.

Citronenöl bleibt mit I farblos und wird mit II allmählig gelblich und blassröthlich, mit III gelb, dann kirschroth, mit IV gelbbraun, dann braun, mit V dunkelorangebraun, mit VI unter Zischen roth. Gegen Pikrinsäure verhält es sich wie Terpentinöl. Mit VIII färbt es sich ebenfalls wie Terpentinöl.

Nelkenöl bleibt mit I anfangs farblos und wird später hellgrün oder gelbgrünlich, mit II allmählig blaugrün und beim Erwärmen roth, mit III bräunlich, mit IV und VIII rothbraun, dann blutroth, später blau und kirschroth, mit V dunkelblut-, dann kirschroth, mit VI rothbraun. Gegen Pikrinsäure verhält es sich wie Kümmelöl.

Rautenöl giebt mit I, II keine charakteristische Reaction, in IV färbt es sich orange, in V gelbbraun; lässt man es mit VII stehen, so nimmt es eine rosa, dann rothe Färbung an, welche beim Erwärmen schwindet. Mit saurem Natriumsulfit giebt es, ebenso wie Bittermandelöl, eine krystallinische Verbindung.

Rosmarinöl wird mit I allmählig hellgrünlich, dann rosa, mit II allmählig vorübergehend blassviolett, mit III rothbraun, dann kirschroth, mit IV gelb-, dann rothbraun, mit V gelbbraun, mit VI roth und braun. Gegen VII verhält es sich wie Kümmelöl.

---

[1]) Man gewinnt es durch Einleiten von Chlor in abs. Alkohol bis zur Sättigung, Erwärmen bis keine Salzsäure mehr entweicht, Fällen von Metachloral mit conc. Schwefelsäure und Destilliren des von dieser getrennten Metachlorals.

Krauseminzöl wird mit I allmählig grünlichblau mit II bläulich missfarben, mit III kirsch- bis violettroth, mit IV und VIII gelbbraun, dann kirschroth, mit V dunkelorange-, dann hellbraun, mit VI gelbbraun, mit VII beim Erwärmen olivengrün.

Anisöl wird mit I farblos, allmählig roth, mit II allmählig gelblich und bräunlich, mit III grün, dann violett, mit IV und V gelbbraun, dann kirschroth, mit VIII ebenso, zuletzt violett, mit VI unter Zischen braun. Es löst VII leicht zu orange Lösung.

Wachholderöl wird mit I schnell grünblau, mit II allmählig dunkelgrün, mit III tief kirschroth, mit IV und VIII braun, später kirschroth, mit V ebenso. Gegen VI und VII reagirt es wie Terpentinöl.

Cubebenöl wird mit I allmählig blau und blauviolett, mit II allmählig schön blau, mit III tief violett und kirschroth, mit IV guttigelb, später roth geändert, mit V guttigelb, dann johannisbeerroth, mit VI allmählig grün. Gegen VII verhält es sich wie Terpentinöl. Mit VIII wird C. zuletzt blau.

Copaivaöl färbt sich mit I tiefblau, mit II allmählig dunkelgrün, mit III tiefviolettroth, mit IV und V gelbbraun, in 24 Stunden kirschroth, mit VIII zuletzt blau, mit VI braun, dann roth und zuletzt blauviolett. Gegen VII reagirt es wie Terpentinöl.

Pfefferminzöl wird mit I violett, mit II johannisbeerroth, mit III olivengrün, dann tiefviolett, mit IV und V braun, nach 24 Stunden kirschroth, mit VI braun (unter Einfluss salpetriger Dämpfe roth). Pikrinsäure wird von Pfefferminzöl beim Erwärmen tiefgrün gelöst. Werden grössere Mengen des Oeles mit wenig conc. SO^4H^2 erwärmt, abgekühlt, in 4 vol. Aether gelöst und mit HCl geschüttelt, so tritt Blaufärbung ein (Polenske). Siehe auch §. 214. Mischungen des Oeles mit 4 Th. Eisessig sollen an der Luft blau, rothfluorescirend werden.

Sabinaöl wird mit III blassröthlich und violett, mit I und II bleibt es farblos, IV färbt es orangebraun mit allmählig erkennbaren Andeutungen eines rothen Saumes, V und VI gelbbraun, letzteres unter Zischen, VII wird erst in der Wärme reichlicher zu gelbbräunlicher Lösung aufgenommen. Mit VIII wird S. zuletzt kirschroth. Nach Jaworowski soll Sabinaöl (1 Tropf.) in 4 cc. 90 %tigen Alkohol gelöst und über verd. SO^4H^2 geschichtet, rothe Zonenreaction geben. Als J. 1 Tropf. des Oeles mit 20 cc. Wasser schüttelte, nach 12stündiger Ruhe mit 0,3 Magnesiumcarbonat schüttelte, so gab die filtrirte Flüss. beim Ueberschichten von verd. SO^4H^2 grüngelben Ring. Beim Erwärmen[1]) eines Tropf. Oel mit 5 Tropfen Milchsäure und 6 cc. SO^4H^2 erhielt er eine Mischung, die, abgekühlt und mit 5 cc. Wasser verdünnt, beim Ausschütteln mit Benzol dieses grün färbte (Aether braun). Die trübe wässrige Flüssigkeit soll grün fluoresciren.

Mischt man ätherische Oele mit dem gleichen Vol. Chloroform und bringt dann concentrirte reine Schwefelsäure oder deren Mischung mit Eisenchlorid hinzu, so treten gleichfalls mitunter Färbungen auf und zwar derart, dass sowohl das Chloroform als die Säure gefärbt sein können. So sieht man nach einer halben bis einigen Stunden.

Mit Schwefelsäure und Chloroform:

bei	Säure	Chloroform
Pfeffer- und Krauseminzöl	rothbraun	weinroth
Anis- und Fenchelöl	kirschroth	weinroth
Nelkenöl	braun	olivengrün
Cubebenöl	rothbraun	weinroth
Copaivaöl	orange	farblos
Sabinaöl	blutroth	hellbraun
Rautenöl	braun dann röthlich	farblos.

[1]) Die gleich stark erwärmte Mischung von Milch- und Schwefelsäure ohne Oel soll gelb werden. Kromer erhielt die React. nicht und bei ersterer Probe nur dann die rothe Zone, wenn er conc. SO^4H^2 anwandte.

Mit Eisenchlorid-Schwefelsäure:

	Säure	Chloroform
Pfeffer- und Krauseminzöl	braun	violett
Rosmarinöl	kirschroth	violett
Nelkenöl	kirschroth	grün
Cubebenöl	braun	violett
Copaivaöl	braun	violett
Wachholderöl	schwarzbraun	violett bis rosa
Rautenöl	braun	rosa

§. 214. Von wichtigeren Bestandth. äth. Oele, die auch für sich Verwendung finden, nenne ich das **Thymol**, **Menthol**, den **Camphor**. **Thymol** (Schmelzp. 44—45°) färbt sich 1) beim Erwärmen mit Essig- und conc. Schwefelsäure schön roth (1 : 1000000. Im Spectr. Absorpt. von 512—478) [1], *Pfefferminzöl* wird blau.

2) Thymol wird, wenn man eine cc. 15 %tige alkoholische Lösung desselben mit einer Spur Zucker und dann mit cc. 2 Raumth. concentrirter Schwefelsäure mengt, prachtvoll roth [2].

3) Löst man Thymol in ziemlich conc. Kalilauge, erwärmt und setzt einige Tropfen Chloroform hinzu, so färbt es sich schön violett. (Im Spectr. Absorpt von 587—577, noch 0,01 Grm.). Noch schärfer fand ich die React., wenn ich das Thymol in cc. 2 Tropfen 30 %tiger Kalilauge löste, über einer kleinen Flamme auf dem Uhrgläschen eben austrocknete und zu dem noch heissen Rückstand Chloroform brachte (vergl. auch §. 186). Giesst man Chlorof. mit cc. 1 % Alkohol auf eine Mischung von gl. Th. Thymol und festem KHO, so tritt Rothfärbung ein.

4) Mit Fröhde's Reagens färbt sich Thymol für einen Augenblick schön violett, dann schnell dunkelgrau und grünlich.

5) Wird ca. 5 cc. wässrige Thymollösung mit 1 Tropf. Kalilauge versetzt und mit Jodjodkalium eben gelb gefärbt, so wird bei wässrigem Erwärmen die Lös. roth (0,05 Milligrm. in 1 cc. Wasser).

6) Löst man in conc. SO^4H^2 und erwärmt mit einer Spur Eisenoxydsulfat, so tritt rothviolette Färbung ein; auch wenn man die Lös. in SO^4H^2 mit Wasser verdünnt und mit $PbCO^3$ neutralisirt, verursacht Fe^2Cl^6 violette Färbung.

7) In SO^4H^2 kalt gelöst, dann mit alkoh. Lös. von Aethylnitrit versetzt, giebt Th. rothe, grün werdende, nach Wasserzusatz wieder roth, mit NH^3 gelb werdende Mischung. Mit 2 Th. Kaliumnitrit und dann wenig SO^4H^2 gemengt, wird Thymol grün, mit Wasser wieder roth (§. 184). Auch Misch. von 60 SO^4H^2 und 1 NO^3H löst grün. (Im Spectr. Absorpt. zwischen 655 und 587 und Verdunkelung in Violett.

In einer grösseren Reihe äth. Oele finden wir **Cineol**. Wo es vorkommt, da löst das Oel nach Hirschsohn reichlich Jodol (§. 155).

Menthol, Schmelzp. 43°, Siedep. 212°, ist in alkoh. Lös. linksdrehend. Es darf in Misch. mit 1 cc. Essigsäure, 3 Tropf. SO^4H^2 und 1 Tropf. NO^3H nicht gefärbt werden (Thymol wird blau).

Camphor, Schmelzp. 175°, Siedep. 204°, hat bisher keine guten Farbenreactionen gegeben. Man ist also bei seiner Nachweisung auf seine Krystallinität, seine Leichtlöslichkeit in Alkohol und Aether, seinen charact. Geruch angewiesen. Man vergesse nicht, dass er kurz vor dem Tode als Medicament gereicht sein kann [3].

---

[1]) Löst man in 1 cc. Eisessig und versetzt mit 5—6 Tropfen SO^4H^2, dann 1 Tropf. NO^3H, so beobachtet man Blaufärbung. (Im Spectr. Absorpt. von 587—572).

[2]) Die mit SO^4H^2 oder Alkohol verdünnte Mischung zeigt im Spectr. ein Band von 512—484.

[3]) Quant. Best. siehe Förster im chem. Ctrbl. Jg. 1890, II, p. 1032.

§. 215. Kann man nach Anwend. ätherischer Oele **Harn** auftreiben, so mag man auch diesen mit Petroleumäther ausschütteln, nachdem man mit Salzsäure erwärmt hatte. Ich habe nach Genuss ätherischer Oele an dem so gewonnenen Rückstande, namentlich beim Erwärmen, mitunter den charakteristischen Geruch erlangt[1]). Camphor tritt nach Umwandlung in Camphorol ($C^{10}H^{16}O^{2}$) in Harn an Glycuronsäure gebunden wieder auf, auch *Menthol* und *Borneole* werden, mit dieser Säure combinirt, ausgeschieden. *Bittermandelöl* scheint theilweise als Hippursäure eliminirt zu werden und ähnliche Verbindungen treten vielleicht nach Genuss von *Zimmt-*, *Nelken-* und *Anisöl* in den Harn über. Nach Genuss von *Terpin* fand Loison eine Substanz, welche nach dem Eindampfen (von 500 cc. Harn) bis zur Syrupdicke, Extraction des Rückstandes mit Alkohol und Dest. bis auf 5 cc. einen Rückstand hinterliess, der nach Zusatz von HCl in der Wärme flüchtig (Terpinol) war und dessen Dämpfe, über Antimontrichlorid geleitet, dieses roth färben sollen. Dass nach *Terpentinöl* gleichfalls z. Th. eine Glycuronverbindung entsteht, machen Versuche von Vitlesen wahrscheinlich[2]).

Nach Genuss von *Copaivabalsam* enthält der Harn einen Körper, welcher durch Aether aus dem angesäuerten Harn ausgeschüttelt werden kann und in Säuren sich mit rother Farbe löst (Union pharm. 1882, p. 110 und Pharm. Centralhalle Jg. 1884, p. 471). Derselbe kann nach Quincke auch nach Genuss von Copaivaöl, nicht nach reinem Copaivaharz, im Harn dargethan werden, oft schon indem man den Harn selbst mit Mineralsäuren mischt (anfangs rosa, später purpurrothe Färbung).

§. **216. Ist das Oel für sich oder als Bestandtheil von Droguen verwendet.** Die äth. Oele können entweder als solche, oder mit den Naturkörpern, in denen sie vorkommen, ins Untersuchungsobject gelangt sein. Man hat Ursache, nach geschehener Nachweisung des Oeles in dem Objecte (Magen- und Darminhalt) auch nach Ueberbleibseln der letzteren zu forschen. (Herba Sabinae, Ledum palustre, Ruta graveolens, Baccae Juniperi, Früchte der Umbelliferen — Fenchel, Anis, Kümmel, Coriander, Phellandrium etc.).

Ebenso kann es zweckmässig werden, auf andere chemische Bestandtheile, welche die Oele in Pflanzen begleiten, Rücksicht zu nehmen. Vermuthet man Ledum palustre oder Sabina, so kann man nach §. 411 auf *Ericolin* und *Pinipikrin* untersuchen, bei Ruta graveolens gelingt es vielleicht die Gegenwart eines *flüchtigen* Alkaloides darzuthun.

Ist eine Vergiftung mit ätherischem Oele erfolgt, so wird man die Magenschleimhaut mitunter mit Blutblasen von verschiedener Grösse besetzt finden. Bei Personen, die mit Sabinaöl vergiftet worden, fanden sich häufig im Darme Entzündungen. Ein Fall, wo aus dem Darminhalte Sabinaöl isolirt worden, ist bei Tardieu-Roussin beschrieben.

Anhang.

Fette Oele.

§. **217. Allgemeines.** Es mögen hier noch wenige Worte Platz finden über die Wege, welche uns zum Nachweis einzelner *fetter Oele,* wie Ol. Crotonis, Ricini etc. geboten sind. Dass mit ihnen oder den sie beherbergenden Samen Vergiftungen vorgekommen sind, ist bekannt. Ich bemerke dazu, dass auch die Ricinussamen

---

[1]) Der Veilchengeruch, welchen man am Harn nach innerlicher Anwendung von Terpentinöl wahrnimmt, macht beim Erwärmen eines solchen Harnes mit etwas Salzsäure häufig wiederum dem gewöhnlichen Geruche des Terpentinöles Platz.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 15, p. 2752.

in verhältnissmässig kleiner Dosis sehr schädlich wirken, da sie ausser dem Oel, die so giftige Phytalbumose *Ricin* enthalten, letzteres bringt Blut zum Gerinnen (auch nachdem defibrinirt wurde) und kann desshalb nach der Resorption in den Wandungen des Darmes Geschwüre etc. veranlassen. Auch in den Samen des Croton Tiglium und wohl auch noch in verwandten Samen findet sich eine solche Phytalbumose (§. 231). Vergl. Stillmark Arb. aus d. pharmacol. Inst. in Dorpat B. 3 (1889), Koppel a. a. O.

Schon bei den Vorproben habe ich bemerkt, dass man in den Intestinis und Faeces nach Ueberbleibseln fettreicher Samen suchen und auf das reichlichere Vorkommen von Oel Rücksicht nehmen muss. Um das Fett zu isoliren, hat man auszutrocknen und dann mit mehrmals rectif. Petroleumäther oder mit Aether zu behandeln. Letztere lösen das Fett und hinterlassen es beim Verdunsten. Dass aber der Fettrückstand wirklich aus Croton oder Ricinus stammt, ist bei dem Fehlen charakteristischer chemischer Reactionen schwer darzuthun.

Alkaloide, Glycoside, Bitterstoffe und andere organische Gifte, welche durch Ausschütteln gewonnen werden können.

Allgemeines.

§. **218. Chem. Character.** In diese Klasse haben wir eine Anzahl von Alkaloiden, d. h. *Stoffen* zu verweisen, die ausgezeichnet sind durch grösseren oder geringeren Gehalt an Stickstoff, die ferner zum Theil als basische bezeichnet werden können und Salze geben; weiter Stoffe, die die Chemie als organische Derivate des Ammoniaks, des Chinolins, Pyridins etc. betrachtet. Es lässt sich nicht vermeiden, dass neben den giftigen Alkaloiden auch eine Anzahl solcher zur Besprechung gelangen, die als Arzneimittel etc. Anwendung finden. Auch einige stickstofffreie Stoffe organischen Ursprunges: Glycoside, Bitterstoffe etc. wie Digitalin etc. sind hier zu berühren, weil sie durch dasselbe Abscheidungsverfahren gewonnen werden.

§. **219.** Ein Theil der hierher gehörigen *Gifte* sind als die heftigsten zu bezeichnen, die bekannt sind. Ueber ihre **Wirkung** lässt sich wenig Allgemeines angeben. Ein grosser Theil wirkt in so specifischer Weise, dass physiologische Reactionen mitunter ebenso scharf die Unterscheidung gestatten, als chemische. Dabei muss anerkannt werden, dass wenn auch die Symptome, die wir bei vielen Alkaloidvergiftungen an dem Körper, so lange er lebt, beobachten, oft höchst charakteristisch sind, die hier vorliegenden Gifte zum Theil doch so wenig nach dem Tode controllirbare pathologische Veränderungen hinterlassen, dass wir durch den Sectionsbefund allein zu der Annahme einer Vergiftung mit ihnen nicht berechtigt werden.

§. **220.** Ueber die **Organe, in denen wir bei stattgehabtem Vergiftungstode auf hiehergehörige Stoffe zu prüfen haben,** ist

Folgendes zu sagen. Verläuft zwischen der Vergiftung und dem Tode nicht allzuviel Zeit, so wird man, wo das Gift durch den Mund in den Körper geführt wurde, wohl meist noch Ueberbleibsel desselben im Magen finden. Vergeht etwas längere Zeit, so wird, wenigstens von vielen Alkaloiden, auch im weiteren Verlaufe des Darmtractus das Gift, mitunter selbst in den Faeces nachweisbar sein. Die Resorption, namentlich der Alkaloide, erfolgt oft schnell. Für einen grösseren Theil derselben ist bereits nachgewiesen, dass sie unzersetzt oder doch nur in lösliche Salze umgewandelt ins Blut übergehen. Ganz besondere Beachtung verdient dieses dort, wo das Gift subcutan angewendet worden. Wenn auch nicht für alle Gifte bewiesen worden, dass andere Theile des thierischen Körpers, z. B. Leber, Milz, Niere, Hirn etc. ein besonderes Absorptionsvermögen für sie besitzen, so wird doch eine Untersuchung dieser Theile schon deshalb vorgenommen werden, weil sie mehr oder minder reich an Blut sind. Einzelne Gifte sind in der Leber in reichlicher Menge zu erwarten (Strychnin). Für nicht wenige Alkaloide ist die Möglichkeit einer Abscheidung durch den Harn dargethan. Auch muss diese Flüssigkeit besonders berücksichtigt werden für den Fall, dass ein alkaloidisches Gift in den Körper gelangte, durch directe Injection ins Blut, oder durch subcutane Application. In solchem Falle darf übrigens die Unters. von Magen und Darm nicht unterlassen werden, weil einzelne hiehergehörige Gifte (Morphin) in diese Körpertheile abgesondert werden. Einzelne Alkaloide (Chinin, Morphin) werden ganz oder z. Th. im Körper zersetzt (oxydirt), so dass man im Harn nur ihre Zersetzungsproducte findet.

§. **221.** *Ueber die Zeitdauer, innerhalb der man hoffen darf, dass ein Alkaloid oder andere hiehergehörige Gifte im* **faulenden thierischen Körper** *sich unzersetzt halten*, lässt sich ebenfalls wenig Allgemeines aufstellen. Ein Theil zersetzt sich bald, die meisten sind haltbarer als man gewöhnlich glaubt.

§. **222.** Die hier zusammengestellten Gifte werden nicht immer im reinen Zustande zu Vergiftungen benutzt, sondern sie gelangen mit dem **Pflanzentheile**, dessen natürliche Gemengtheile sie ausmachen, in das Object der Unters. Hier können oft einzelne histologische Eigenthümlichkeiten (vergl. z. B. über die Haare der Nuces vomicae beim Strychnin, über die Samen der Atropa Belladonna beim Atropin); ferner begleitende Stoffe (Meconsäure für die Opiumalkaloide, Gelseminsäure für Gelsemin) neben dem Alkaloide selbst auf die rechte Bahn leiten. Solche begleitenden Bestandtheile sind auch dort theilweise zu berücksichtigen, wo Präparate (Abkochungen, Tincturen, Extracte) aus alkaloidführenden Pflanzentheilen eine Vergiftung verursacht haben.

§. **223.** **Nachweis.** Bei Vergiftungen mit Alkaloiden und verwandten Stoffen kommt es darauf an, das Gift selbst im freien Zustande und in solchem Grade der Reinheit aus dem Untersuchungsobjecte abzuscheiden, dass mit ihm die nöthigen Identitätsreactionen angestellt werden können.

Die Alkaloide und übrigen Gruppenglieder sind theils bei gewöhnlicher Temperatur fest und dann meistens krystallinisch, theils flüssig (Coniin, Nicotin). Ein Unterschied zwischen flüchtigen und nicht flüchtigen Alkaloiden ist nicht zulässig, da die Mehrzahl der (bei gewöhnlicher Temperatur festen) Alkaloide, bei höherer Temperatur wenigstens theilweise sublimirt werden. Viele Alkaloide sind im ungebundenen Zustande in Wasser schwerlöslich, dagegen in Alkohol, Aether, Amylalkohol, Benzol, Chloroform etc. mehr oder minder leichtlöslich. Ihre Salze mit den stärkeren Mineralsäuren, auch die mit Weinsäure, Oxalsäure und anderen organischen Säuren sind in Wasser [1]), meist auch in Alkohol löslich; nur wenige Alkaloide sind in saurem Wasser schwerer als in reinem löslich (Berberin). Viele gehen, wenn die wässrige Lösung des Salzes mit Ammoniak oder einer Mineralbasis übersättigt und dadurch das Alkaloid freigemacht wird, bei folgendem Schütteln mit Aether, Amylalkohol, Benzol, kurz mit solchen Flüssigkeiten, die sich mit dem Wasser nicht oder schwer mischen, in diese über. Umgekehrt entzieht angesäuertes Wasser manchen Lösungen der Alkaloide in Aether, oder dergleichen Flüssigkeiten das Alkaloid vollständig. In letzterem Falle erträgt oft die saure wässrige Lösung desselben auch eine Extraction sonstig begleitender Stoffe durch Schütteln mit Benzol, Amylalkohol etc., ohne dabei eine Einbusse an Alkaloid zu erfahren.

§. **224. Nachweisungsmethoden.** Stas hat auf einen Theil dieser Thatsachen eine Abscheidungsmethode für Alkaloide basirt, die in Folgendem besteht:

Methode von Stas [2]). Die zu untersuchenden Objecte werden mit dem doppelten Volum starken Weingeistes (etwa 90° Tr.) und etwas Weinsäure oder Oxalsäure versetzt, bei 70—75° C. längere Zeit digerirt, später der saure alkoholische Auszug warm abgepresst und, nachdem er erkaltet, filtrirt. Der Rückstand wird in gleicher Weise noch 1—2mal extrahirt. Die filtrirten Auszüge werden dann bei etwa 35° C. eingedampft, bis der grösste Theil des Alkohols unter Durchleiten eines trocknen Luftstroms oder bei Luftverdünnung, verdunstet ist. Nach einigem Stehen in der Kälte werden, falls sich Fette und dergleichen abgeschieden haben sollten, diese abfiltrirt. Otto [3]) lässt dieses saure Filtrat bereits mit Aether ausschütteln, und dadurch fremde Stoffe, die in die Aetherlösung des Alkaloides übergehen würden, fortschaffen. Man hat aber auch zu berücksichtigen, dass einzelne hieher gehörige Stoffe, z. B. Colchicin, Digitalin, schon entzogen werden. Das Filtrat wird nun, wo möglich im Vacuum, über Schwefelsäure zur Trockne verdunstet (Zusatz von Glaspulver).

Der Rückstand wird in absolutem Alkohol vertheilt und, etwa 24

---

[1]) Die meisten Salze der Alkaloide sind in wässriger Lösung diffusionsfähig. Dass man mittelst der Dialyse manche Alkaloide isoliren kann, ist bereits bei Besprechung der Vorproben erwähnt.

[2]) Bullet. de l'Acad. de Méd. de la Belgique Jg. 1851, p. 304. Annalen d. Chem. u. Pharm., Bd. 84, p. 379. Ich gebe die Methode sogleich mit einigen Modificationen, wie diese namentlich von Otto in Vorschlag gebracht sind.

[3]) Annalen d. Chem. u. Pharm., Bd. 100, p. 44 (1856). Vergl. auch „Anleitung zur Ausmittelung der Gifte", ferner Scholtz in Pharm. Zeitschr. f. Russl., Bd. 5, p. 339.

Stunden macerirt, filtrirt. Das Filtrat wird aufs Neue bei 35° verdunstet, das nun zurückbleibende in wenig Wasser gelöst und mit saurem kohlensaurem Natron versetzt, bis die Flüssigkeit alkalische Reaction angenommen hat, darauf *sogleich* [1]) mit seinem 4fachen Volum reinen Aethers anhaltend geschüttelt, ein Theil des durch Absetzen geklärten Aethers wird schnell abgehoben (filtrirt, jedoch so, dass Nichts von der wässrigen Flüssigkeit dabei ist), auf einem Glasschälchen bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. War überhaupt ein Alkaloid vorhanden, so wird davon ein Theil auf dem Glasschälchen zurückbleiben. Aus der Beschaffenheit des Rückstandes, ob flüssig oder fest (und dann amorph oder krystallinisch), ob geruchlos oder mit Geruch ausgestattet (Coniin, Nicotin) kann man schon a priori einige Schlüsse auf die Natur des zu erwartenden Giftes thun.

Bleibt nach Verdunsten des Aethers eine *ölige Flüssigkeit* mit dem Geruch einer leicht flüchtigen *organischen Base*, so verfährt man folgendermaassen: Zu dem Inhalt des Gefässes, aus dem man die Aetherlösung genommen, setzt man 1—2 cc. starke Kalilauge, schüttelt anhaltend, lässt den Aether absetzen, hebt denselben ab, ersetzt ihn 3—4 mal durch neue Portionen Aethers und verfährt in gleicher Weise. Die vereinigten Aetherlösungen schüttelt man längere Zeit mit einigen cc. verdünnter reiner Schwefelsäure. Das Alkaloid geht dadurch (bis auf kleine Mengen Coniin) in die wässrige Säure über, die man vom übergelagerten Aether befreiet. In letzterem ist ein grosser Theil der sonstigen Verunreinigungen zurückgeblieben. Die saure wässrige Lösung wird mit concentrirter Lauge alkalisch gemacht, sogleich mit reinem Aether geschüttelt, die Aetherlösung des Alkaloides abgehoben und bei niedriger Temperatur der freiwilligen Verdunstung überlassen. Letztere liefert das Alkaloid bei vorsichtiger Ausführung des Versuches meistens so rein, dass man die weiteren Reactionen damit vornehmen kann. *Coniin*, *Nicotin*, *Spartein* könnten anwesend sein. Aber auch flüchtige Amide, z. B. das *Anilin* werden so isolirt. Bleibt beim Verdunsten der obenerwähnten Aetherlösung ein *fester* Rückstand, so wird ebenfalls mit Kalilauge versetzt und mit neuen Mengen Aether behandelt, *der Aether sogleich verdunstet.* Der hier bleibende und alkalisch reagirende Rückstand wird mit einigen Tropfen Alkohol gemischt und dieser wiederum der freiwilligen Verdunstung überlassen, um das Alkaloid krystallinisch zu gewinnen. Sollte dies wegen beigemengter fremder Stoffe nicht möglich sein, so löst man noch einmal in wenig sehr stark verdünnter Schwefelsäure, decantirt die wässrige Flüssigkeit von dem an den Glaswänden haftenden, unlöslichen Reste, verdunstet über Schwefelsäure, neutralisirt die abgegossene wässrige Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali, verdunstet den grösseren Theil der wässrigen Flüssigkeit im Vacuum und nimmt die Base in absoluten Alkohol auf.

Diese Methode gestattet viele Alkaloide aus Gemengen mit anderen Stoffen zu isoliren, so dasss man sie an ihren charakt. Eigenschaften zu erkennen oder doch wenigstens durch Gruppenreactionen darzuthun vermag. Wenn der Methode Mängel anhaften, so bestehen diese namentlich darin, dass das Verhalten der einzelnen hieher gehörigen Gifte gegen Lösungsmittel kein gleiches ist. Nicht alle weinsauren oder oxalsauren Salze der Alkaloide brauchen in Weingeist löslich zu sein (oxalsaures Brucin), nicht alle Alkaloide sind gleich löslich in Aether, ja ein und dasselbe Alkaloid kann, je nachdem es amorph oder krystallinisch vorliegt, in Aether löslich oder unlöslich sein. Es sahen sich hiedurch einzelne Chemiker veranlasst, indem sie im Ganzen der Methode folgten, dennoch in besonderen Fällen den Aether durch ein anderes Lösungsmittel zu ersetzen. Pöllnitz und Valser wählten für die Abscheidung des Morphins etc. Essigäther, Pettenkofer, Rodgers und Girdwood, Prollius u. A. Chloroform,

---

[1]) Weil sonst z. B. das Morphin krystallinisch und in diesem Zustande in Aether unlöslich wird.

Allen ein Gemenge von gl. Raumth. Aether und Chloroform. Ich habe 1864 für Strychnin und eine grössere Anzahl von Alkaloiden Benzol empfohlen.

Auch der Uebergang aus der alkalischen wässrigen Lösung in die ätherische, oder umgekehrt aus der ätherischen in die (saure) wässrige erfolgt, wenn die unveränderte Methode von Stas angewendet wird, nicht bei allen Alkaloiden leicht und vollständig. Trotzdem werden wir sehen, dass das Princip, auf welches sich diese Abscheidungsmethode gründet, auch heute noch Beachtung verdient.

Die grosse Menge von Modificationen, welche diese Methode erfahren hat, beruhen also z. Th. darin, dass man den zum Ausschütteln benutzten Aether durch andere Flüssigkeiten ersetzt hat, z. Th. aber auch darin, dass man statt des zur ersten Extraction benutzten Alkohol wässerige Flüssigkeiten erwendete, endlich z. Th. darin, dass man nach Möglichkeit die Reinigung durch Ueberführen der Alkaloide aus den ersten Ausschüttelungen in säurehaltiges Wasser umgangen und dadurch das Verfahren wesentlich gekürzt hat.

Salzsäurehaltiges Wasser haben zur Extraction wohl zuerst Rodgers u. Girdwood angewendet, die dann den Auszug verdunsten und den Rückstand mit Alkohol aufnehmen liessen, um endlich nach Verdunstung des letzteren wieder in Wasserlösung überzuführen und aus dieser mit Chloroform auszuschütteln. Die zur weiteren Reinigung benutzte Behandlung mit conc. Schwefelsäure hat wohl kaum noch Interesse[1]).

Das Verfahren, welches Prollius (vergl. Chem. Centralbl. Jahrg. 1857, p. 231) empfohlen hat, zieht die Objecte mit Weingeist und etwas Weinsäure aus, verdunstet die filtrirte Tinctur bei gelinder Wärme, bis eine wässerige Flüssigkeit hinterblieben ist. Letztere wird filtrirt, mit Ammoniak übersättigt, mit Chloroform anhaltend geschüttelt. Das abgehobene Chloroform soll mit 3 Theilen Alkohol gemischt, das Gemisch verdunstet werden.

Husemann empfiehlt nach dem Vorgange Rabourdin's zur Abscheidung der alkaloidischen Gifte folgende Meth. Das Object wird mit säurehaltigem Wasser extrahirt, der Auszug nach einiger Zeit filtrirt. Wird die Filtration durch schleimige Substanzen erschwert, so werden diese zuvor durch Zusatz von reichlichen Mengen Alkohols präcipitirt. Das Filtrat wird im Wasserbade auf ein möglichst kleines Volum verdunstet, jedoch so, dass es noch genügend dünnflüssig bleibt, um eventuell noch einmal filtrirt werden zu können. Sodann wird mit Natronlauge übersättigt, wenn dabei ein Niederschlag entstanden, dieser schnell abfiltrirt, der Rückstand auf dem Filter aufbewahrt, das Filtrat mit Chloroform anhaltend geschüttelt. Das sich absetzende Chloroform wird gesammelt, verdunstet, der Rückstand weiter auf Alkaloide untersucht. Das nach dem Sättigen mit Alkali Abgeschiedene wird später ebenfalls mit Chloroform von beigemengten Alkaloiden befreit. Gray und Lymann dialysiren zuerst und säuern mit Essigsäure an, folgen dann aber dieser Methode.

Thomas (Zeitschr. f. anal. Chem., Bd. 1, p. 517) lässt das Untersuchungsobject mit verdünnter Essigsäure ansäuern (um auch die gerbsauren Verbindungen zu lösen), einige Stunden bei gelinder Wärme digeriren, dann coliren und auspressen. Die so gewonnene Flüssigkeit wird filtrirt, mit Kalilauge stark alkalisch gemacht und mit Chloroform geschüttelt. Andere Meth. sind z. B. von Selmi (N. Rep. f. Pharm. Bd. 23, p. 247) empfohlen.

Sehr fettreiche Leichentheile räth Focke (Arch. f. Pharm. Jg. 1884) auf Strychnin, Morphin etc. derart zu bearbeiten, dass man mit Weinsäure und Alkohol warm extrahirt, filtrirt, aus dem Filtrate den Alkohol grossentheils verflüchtigt, den Rückstand mit etwa 10 Th. Wasser mengt, mit Barytwasser im Ueberschuss versetzt, mehrere Stunden stehen lässt, dann

[1]) Pharm. Jour. and Trans. Vol. 16, p. 497.

mit verd. Schwefelsäure in geringem Ueberschuss fällt, kalt filtrirt, Schwefelsäure durch Baryumchlorid fällt, wieder filtrirt, das Filtrat im Wasserbade verdunstet, den Rückstand in absolut. Alkohol aufnimmt, filtrirt, destillirt, diesen Rückstand in Wasser löst, seine *saure* Lösung mit Aether ausschüttelt. Nach dem Abtrennen des Aethers soll die wässerige Flüssigkeit alkalisch gemacht und durch Aether (Morphin durch eine andere geeignete Flüssigkeit) ausgeschüttelt werden. Auch Beckurts hat eine Baryumfällung für solche Fälle empfohlen, wo Chlorophyll im Untersuchungsobjecte vorhanden.

Schroeders[1]) hat das Stas'sche Verfahren so gekürzt, dass er direct das Object mit kohlensaurem Natron alkalisch machte und wiederholt mit Aether schüttelte. Aus dem abgegossenen Aether führt er das Alkaloid in mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser über und aus diesem nach dem Sättigen mit Soda in neuen Aether.

II. *Methode von Erdmann und Uslar.*[2]) Erdmann und Uslar lassen das Untersuchungsobject, zerkleinert, mit Wasser zu dünnem Brei anreiben, mit Salzsäure ansäuern (Palm nimmt Phosphorsäure[3]), 1—2 Stunden bei 60—80° C. digeriren, dann coliren und den Rückstand noch einmal mit saurem Wasser in der Wärme extrahiren. Die vereinigten wässerigen Auszüge werden mit Ammoniakflüssigkeit bis zur stark alkalischen Reaction versetzt und zur Trockne verdunstet[4]). Den Rückstand lassen Erdmann und Uslar pulvern und mit Amylalkohol wiederholt auskochen. Die heiss filtrirten Alkoholauszüge werden mit heissem salzsäurehaltigem Wasser (10—12faches Volum) stark durchgeschüttelt und so das Alkaloid in dieses übergeführt. Die saure wässerige Flüssigkeit wird wiederholt mit neuen Mengen Amylalkohol geschüttelt, um ihr möglichst alles darin Lösliche (Fett etc.) zu entziehen, wenn nöthig concentrirt, endlich durch Ammoniak neutralisirt und mit warmem Amylalkohol wiederholt stark geschüttelt. Nach geschehener Sonderung beider Flüssigkeiten wird die obere abgehoben, die wässerige noch einmal mit warmem Amylalkohol ausgezogen, beide Amylalkoholauszüge werden gemengt und verdunstet[5]). Sollte der Rückstand noch nicht genügend rein sein, so löst man noch einmal in verdünnter Schwefelsäure, schüttelt mit Amylalkohol, hebt diesen wieder ab, sättigt die wässerige Lösung mit Ammoniak und nimmt das gereinigte Alkaloid in neuen Amylalkohol auf, der dann später verdunstet wird.

Nicht alle Alkaloide gehen gleich leicht in den Amylalkohol über, und andererseits giebt Amylalkohol dieselben auch nicht gleich leicht an saures Wasser ab. Auch ist darauf hinzuweisen, dass viele fremde Stoffe und namentlich Fäulnissalkaloide vom Amylalkohol aufgenommen werden und dass seine Dämpfe heftig auf die Respirationsorgane einwirken. Deshalb erscheint es wünschenswerth, den Gebrauch dieser Flüssigkeit, da er sich vorläufig nicht ganz vermeiden lässt, doch auf das Minimum zu beschränken. Bei der Untersuchung von Harn ist zu bedenken, dass auch Harnstoff in den Amylalkohol überwandert.

Der wichstigste Einwand, welcher gegen die Methode von Stas und ihre Modificationen erhoben worden ist, ist wohl der, dass die zu den Ausschüttelungen verwendeten Flüssigkeiten — Aether, Chloroform etc. — nicht selten in einen dicklich emulsionsartigen

---

[1]) Dingler's Polyt. Journal, Bd. 143, p. 318.

[2]) Vergl. Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 120, p. 121 u. 360 (1861).

[3]) Pharm. Zeitschr. f. Russland. Jahrg. 1, p. 4 (1862).

[4]) Letzteres vermeide ich in Hinblick auf flüchtige Alkaloide und weil ich es meistens für überflüssig halte.

[5]) Wobei nicht allein Coniin und Nicotin, sondern z. B. auch Atropin verloren werden kann, auch ein Theil der Alkaloide schon Zersetzungen erfährt.

Zustand versetzt werden, so dass ihre Abscheidung von der wässrigen Flüssigkeit, namentlich aber eine völlige Beseitigung des in ihnen vertheilten Wassers und der mit diesem suspendirten fremden Substanzen, schwierig wird. Dies ist der Grund, warum immer wieder versucht wird, andere auf abweichenden Principien beruhende Methoden an die Stelle der Stas'schen zu setzen. Die gemachten Vorschläge bewegen sich bisher namentlich in 2 Richtungen

1) es soll das Alkaloid auf dem Wege der Fällung aus den Lösungen abgeschieden, aus den gefällten Verbindungen aber später wieder frei gemacht und durch geeignete Lösungsmittel aufgenommen werden,

2) es soll der wässrige oder alkoholische Alkaloidauszug verdunstet werden, so dass das gesuchte Gift sich nicht zersetzt und es soll endlich aus dem feingepulverten Trockenrückstand dasselbe durch ein geeignetes Lösungsmittel extrahirt werden.

Betrachten wir zunächst die zum Zweck der *Fällung* gemachten Vorschläge, so dürfen wir zu diesen die Methoden rechnen, welche Boussingnault u. A. schon in früher Zeit benutzt und bei welchen namentlich *Tannin*, dessen Niederschlag dann später durch Bleioxyd wieder zersetzt wurde, in Anwendung kam. Man hat längst erkannt, dass die Schwerlösslichkeit der entstehenden Tannate nicht gross genug, um Verluste bei der Fällung zu vermeiden und dass die wieder abgeschiedenen Alkaloide etc. nicht rein genug erhalten werden, um sichere Reactionen mit ihnen anstellen zu können.

Auch die von Sonnenschein und anderen benutzte *Phosphormolybdänsäure*, desgl. die *Phosphorwolframsäure*, so nützlich sie werden können um einzelne Alkaloide im grösseren Maassstabe darzustellen, hat die gerichtschemische Praxis nur selten verwendet, weil bei den durch sie gefällten Niederschlägen die Wiederabscheidung der Alkaloide durch Baryt, Kalk etc. häufig bedeutende Verluste mit sich bringt und weil, noch ehe man mit der Trennung, dem Waschen des ersten Niederschlages etc. fertig ist, innerhalb desselben bereits eine Secundärzersetzung eingetreten sein kann, die das Alkaloid selbst in Mitleidenschaft zieht.

Gleiches muss von dem durch Meyer s. Z. als Fällungsmittel empfohlenen *Kaliumquecksilberjodid* gesagt werden, dessen Zersetzung namentlich auch bei Anwendung von Schwefelwasserstoff Misstände mit sich bringt. Ich stimme hier Hilger und Küster vollkommen bei, welche die Mängel der beiden letztbezeichneten Fällungsarten beleuchtet haben [1]).

Im Anschlusse an die eben besprochenen Fällungsarten mag hier auch kurz noch des von Graham u. A. in Vorschlag gebrachten Ausscheidungsverfahrens gedacht werden, bei welchem das Gift durch *Kohle* absorbirt und nach dem Auswaschen und Trocknen dieser durch geeignete Lösungsmittel wieder entzogen werden soll. Auch hier ist es meistens nicht zu vermeiden, dass mit dem Gifte noch fremde Stoffe isolirt werden, die seine Reactionen stören, abgesehen davon, dass man nicht immer eine Garantie dafür hat, dass nicht Gift von der Kohle zurückgehalten, ja dass nicht ein Theil in der Kohle inzwischen zersetzt worden ist. Solche Zersetzungen, bei denen Kohle als Ueberträger von Sauerstoff und anderen Agentien wirkt, sind nicht selten.

Vorschläge um nach dem zweiten von mir bezeichneten Princip Gifte aufzusuchen, verdanken wir Heintz, Hilger und seinen Schülern Küster

---

[1]) Mittheil. aus d. pharmac. Inst. zu Erlangen. H. 2, p. 304 (1889).

und Jansen[1]) u. A. Ohne hier in's Detail der einzelnen Methoden einzugehen, will ich gleich über das von den letztgenannten empfohlene Verfahren berichten.

Die zerkleinerte Substanz wird mit weinsäurehaltigem Wasser oder Alkohol 2 Mal bei 50°—70° je eine Stunde lang extrahirt und es wird jedesmal, nachdem auf 30° abgekühlt worden, der Brei auf einem mit Siebplatte versehenen Trichter abgesogen. Die Extracte sind im Wasserbade bis zu Syrupconsistenz einzudampfen und mit cc. 25 Grm. gebrannten Gypses etc. zu mengen (Heintz nahm Bolus), dann auszutrocknen. Der saure Rückstand wird im Soxhlet'schem Extractionsapparat 3 Stunden mit Aether, später ebenso mit Chloroform ausgezogen, die rückständige Gypsmasse nach Abdunsten des Aethers (Chloroform) mit einer conc. Lösung von Natriumcarbonat stark alkalisch gemacht, wieder getrocknet und im Soxhlet'schen Apparat anfangs mit Aether, dann mit Choroform, mitunter auch noch mit abs. Alkohol behandelt. Diese ursprünglich von Küster zur Untersuchung von Opiumalkaloiden bestimmte Methode, fanden Hilger und Jansen später auch geeignet, um Strychnin, Brucin, Atropin, Veratrin, Colchicin, Digitalin aufzusuchen. Desgl. konnten sie in den Auszügen der sauren Gypsmischung (aus der auch schon ein Antheil einzelner Alkaloide extrahirt wurde) durch Aether auch reichliche Mengen eines Fäulnissalkaloides gewinnen.

Speciell für die Untersuchung von *Blut* hat dann Kobert[2]) ein Verfahren ersonnen, welches zunächst die grössere Menge der fremden Substanzen — vorzugsweise des Blutfarbstoffes — abzuscheiden und erst dann das Gift durch Ausschütteln oder Extrahiren zu gewinnen sucht.

Ersteres erreicht K., indem er das mit 3 bis 5 Th. Wasser verdünnte Blut event. mit Essigsäure genau neutralisirt, dann mit reinem Zinkstaub ($^1/_4$—$^1/_2$ von der Menge des Blutes) tüchtig schüttelt, später filtrirt. Aus der dann farblosen Flüssigkeit wird gelöstes Zink durch möglichst wenig Natriumsulfid gefällt und die Fl. weiter untersucht. Will man die Flüssigkeit physiol. etwa an einer Maus prüfen, so kann man zuvor Toxalbumine mit dem Serumeiweiss durch Ferrocyankalium und Essigsäure ausfällen.

Die Mehrzahl der bisher erwähnten Abscheidungsarten wird in einzelnen Fällen brauchbar sich erweisen. Einzelne derselben werden auch wohl zu allgemeinerer Verwendung geeignet sein; es bedarf aber für sie noch weiterer Versuche, um ihre Zuverlässigkeit für alle in Betracht kommenden Gifte zu erproben. Bis diese Versuche ausgeführt, glaube ich, noch diejenige Modification des Stas'schen Verfahrens besonders berücksichtigen zu dürfen, welche ich vor etwa 30 Jahren zuerst empfahl und deren Vorzüge und Mängel ich seitdem bei der grössten Mehrzahl der hier in Betracht kommenden Gifte kennen gelernt habe. Schon weil sie unter allen bekannten Methoden die grösste Anzahl von Giften berücksichtigt, glaube ich ihr vor der Hand noch den Vorzug vor anderen einräumen zu dürfen.

Zunächst für die Nachweisung des Strychnins und Brucins

---

[1]) A. a. O. und Forsch.-Ber. über Lebensmittel etc. Jg. 1893, H. 1 u. 2.

[2]) Vortrag bei der Vers. deutscher Naturf. und Aerzte in Halle 1891.

aufgestellt[1]), ist sie allmählig von mir derart erweitert, dass 1) sowohl solche Gifte, welche schon aus sauren wässrigen Lösungen ausgeschüttelt werden können — Glycoside, Bitterstoffe, Säuren, Anhydride, Alkaloide mit geringer Basicität — berücksichtigt werden, als solche, welche erst aus alkalisch gemachter Lösung sich extrahiren lassen,

2) dass successive verschiedene Ausschüttelflüssigkeiten in Anwendung kommen und, da diese gegen verschiedene Gifte ein ungleiches Verhalten zeigen, die Art der Gewinnung durch das eine oder andere Lösungsmittel schon als eine Art Reaction für das einzelne Gift aufgefasst werden kann.

§. **225. Gang der Unters.** I. Die Objecte werden zerkleinert und mit schwefelsäurehaltigem Wasser (so dass in dem Gemenge deutlich saure Reaction obwaltet) versetzt. Man digerirt bei höchstens 40°—50° C. einige Stunden lang, colirt, behandelt den Rückstand noch einmal mit 100 cc. Wasser, colirt und presst auch diesen Auszug nach einigen Stunden, mischt beide Colaturen und verdunstet nun im Wasserbade bis fast zur Consistenz eines dünnen Syrup, vermeidet aber, dass die Flüssigkeit zur Trockne gelange[2]).

II. Der Rückstand wird mit dem 3—4fachen Volum Alkohol von 90—95 % Tr. gemischt. Man macerirt 24 Stunden, filtrirt die abgeschiedenen Stoffe ab, und wäscht mit Weingeist von 75 % nach. Das Filtrat etc. wird der Destillation unterworfen, bis der Alkohol übergegangen ist.

III. Der wässrige Rückstand wird in eine Flasche gegossen, abgekühlt, wenn nöthig mit etwas Wasser verdünnt und filtrirt. Er wird, *sauer* wie er ist, mit frisch rectificirtem *Petroleumäther* bei

---

[1]) Архивъ судебной мед. Jahrg. 1. Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jahrg. 5, p. 85 u. 6, p. 663. Beitr. zur gerichtl. Chemie, p. 282.

[2]) Wird geringe Acidität eingehalten, so vertragen selbst Solanin, Colchicin, Thebain und die meisten Glycoside die Behandl. in der Wärme. Will man direct auf sie untersuchen, so kann man auch bei gewöhnl. Temp. extrahiren und das spätere Eindampfen unterlassen, also gleich mit 4—5 Raumth. Alkohol behandeln, um dann nach III weiter zu verfahren. Beim *Harn* rathe ich, jedes Eindampfen, jede Alkoholbehandlung zu unterlassen und direct die Ausschüttelungen — anfangs der mit verd. Schwefelsäure deutlich sauer gemachten, dann der mit Ammoniak übersättigten Flüssigkeit — vorzunehmen. Will man das *Blut* nicht nach dem Kobert'schen Zinkverfahren bearbeiten, so rathe ich, zunächst mit einigen Tropfen verd. Schwefelsäure deutlich sauer zu machen, stark zu schütteln und nach 1—2 Stunden gleich 4—5 Raumth. Alkohol zuzusetzen, mit dem gleichfalls stark agitirt, dann 12—24 Stunden macerirt, dann filtrirt wird. Das Filtrat wird nach II weiter behandelt. Hirn, Nervenmasse, Leber, auch dickflüssiger Magen- und Darminhalt und Faecalsubstanz können im Mörser gleichmässig zerkleinert, dann mit verd. Schwefelsäure und 4—5 Raumth. Alkohol wie das Blut behandelt werden. Die Hauptsache ist hier eine möglichst feine Vertheilung der bez. Körpertheile etc. im Weingeist zu erlangen. Auch das Blut giebt nur dann ein sicheres Resultat, wenn es mit dem Alkohol ein ganz feinkörniges Coagulum gebildet hat, von dem der Weingeist sich leicht abfiltriren lässt.

gewöhnlicher Temperatur extrahirt unter häufigem, anhaltendem Umschütteln. Nachdem sich die beiden Flüssigkeiten — etwa in Büretten mit Glashahn — wieder gesondert haben, wird der Petroläther[1]) abgetrennt. Letzterer enthält gewisse Verunreinigungen (färbende Stoffe, Fett etc.), die auf diesem Wege fortgeschafft werden. Er kann ausserdem nicht durch Destillation entfernte ätherische Oele aufgenommen haben. Man wiederholt das Ausschütteln mit Petroleumäther, so lange als dieser etwas löst und verdunstet die Ausschüttelungen, *nachdem sorgfältig jede wässrige Flüssigkeit entfernt ist*, auf mehreren Glasschälchen.

Im Rückstande dieser **Petrolätherausschüttelungen** können vorhanden sein:

Piperin (§. 331), *Pikrinsäure* (§. 188), *Salicylsäure* (§. 371), *Benzoesäure* (§. 373), *Camphor* und Reste Aether. Oele (§. 213 ff.), *Cardol*[1]) (§. 386), *Capsicin* (§. 412), gewisse Bestandtheile des *Helleborus* (§. 398) und *Aconit* (§. 315), *Ester der Sal.-, Benz-, Zimmtsäure mit Guajacol* (§. 201), *mit Naphtol* (§. 212), *Kresol* etc.

Die Mehrzahl dieser Substanzen ist sehr schwerlöslich in Petroläther und es ist deshalb durch ihn die Lösung schwer zu erschöpfen. So wird man auch in den folgenden Benzol-etc.-Ausschüttelungen noch meistens grössere Antheile derselben finden, ja es kann mitunter gar nichts von ihnen in Petr. übergehen, trotzdem sie reichlich vorhanden.

IV. Die wässrige Flüssigkeit wird nun in gleicher Weise mit *Benzol* ausgeschüttelt, das abgehobene Benzol verdunstet[2]). Zeigt der Verdunstungsrückstand Anzeichen eines Alkaloides, namentlich von *Caffein*, so behandelt man die wässrige Flüssigkeit mehrmals mit neuen Mengen Benzol, bis eine Probe des letztgewonnenen Auszuges beim Verdunsten keinen nennenswerthen Rückstand mehr liefert. Die Benzolauszüge werden vereinigt, filtrirt[3]), das Filtrat

---

[1]) Derjenige Antheil des Petroleums, der bis etwa 45° destillirt (Penthan und etwas Hexan). Reinigung vergl. §. 213, p. 136 Anm.

[2]) Hier soll *nur* der Kohlenwasserstoff C^6H^6 — (Siedep. 81°) verwendet werden.

[3]) Sollten bei den Ausschüttelungen Petroläther, Benzol, Chloroform etc. gelatinös werden und nicht filtriren, so kann man sich dadurch helfen, dass man die vom Wasser möglichst getrennte Gallerte auf ein trockenes Filter laufen und, nachdem dasselbe mit einer Glasplatte bedeckt worden, ruhig stehen lässt. In der Regel geht dann noch allmählig etwas Wasser durch das Filter, während die Gallerte auf diesem noch fester wird. Es tritt dann aber nach 1—2 Stunden meistens ein Moment ein, wo man durch Drücken mit dem Glasstab aus der Gallerte völlig klares dünnflüssiges Benzol etc. erlangen kann, welches leicht durch das Filter hindurchgeht.

Durch Wiederholung der Behandlung mit dem Glasstab lässt sich allmählig die Gallerte auf ein Minimum reduciren, während das klare Benzol etc. durch das Filter geht. Zusatz einiger Tropfen abs. Alkohols beschleunigt mitunter diesen Process, ist aber nicht gerade nöthig und in einzelnen Fällen nicht empfehlenswerth. Uebrigens ist das Ausschütteln bei gelatinirenden Flüssigkeiten nicht unumgänglich nöthig. Lindemann und Motten haben gezeigt, dass es genügt, die wässerige Flüssigkeit mit

auf mehrere Schälchen vertheilt und verdunstet. Es muss auch hier und überall darauf geachtet werden, dass, falls durch das Filter ein Tropfen wässriger Flüssigkeit hindurchgegangen, dieser nicht mit zur Verdunstung kommt.

Der Verdunstungsrückstand dieser **Benzolausschüttelung** kann enthalten:

Caffein (§. 261 ff.), *Geissospermin* (§. 244), Spuren von *Veratrin* (§. 321 ff.), *Delphinoidin* (§. 319) und *Hydrastin* (§. 310); *Piperin* (§. 331), *Cantharidin* (§. 380 ff.), *Anemonin* und *Anemonol* (§. 384 ff.), *Santonin* (§. 388), *Caryophyllin* (§. 291), *Cascarillin*, *Cubebin* (§. 332), *Aloetin* (§. 414), *Elaterin* (§. 415), *Colocynthein* (§. 415), *Populin* (§. 410 Anm.), *Digitalin* (§. 394 ff.), *Strophanthin* (§. 398), *Gratiolin* (§. 403), *Pikrin-* (§. 188) und *Chrysamminsäure* (§. 190), *Benzoë-* und *Salicylsäure* (§. 373 u. 371), Spuren von *Brenzcatechin*, *Hydrochinon* und *Resorcin* (§, 194 ff.), *Salophen*, *Neurodin*, *Malakin*, *Thermodin*, endlich einige Bitterstoffe, die kaum als Gifte betrachtet werden können, aber mitunter in alkoholischen Getränken sich finden, wie Absinthiin, Quassin, Menyanthin, Ericolin, Cnicin etc. (§. 408 ff.).

Auch durch Benzol wird bei einigen Stoffen, namentlich Digitalin, nicht leicht völlige Erschöpfung der wässrigen Lösung erreicht werden.

V. Das Ausschütteln der wässrigen Lösung wird nun mit *Chloroform* fortgesetzt.

In Chloroform wandern vom Benzol zurückgelassene Antheile der in IV genannten Körper, sowie Spuren von Brucin, Narcotin, Physostigmin, Veratrin, Delphinoidin, Berberin, Oxyacanthin, Sanguinarin über. Die Verdunstung des Chloroformauszuges geschieht bei gewöhnlicher Temperatur.

Im Rückstand der **Chloroformausschüttelung** ist namentlich zu erwarten:

Theobromin (§. 263), *Colchicin* (§. 325), *Papaverin* (§. 299), *Narcein* (§. 301), *Hydrastin* (§. 310), *Chelidonin* (§. 307 ff.), *Cinchonin* und *Cinchonidin* (§. 253 ff.), *Cinchotenin* und *Cinchotenidin* (§. 257), *Jervin* (§. 323), *Lycaconitin* und *Myoctonin* (§. 318), *Quebrachamin* und *Hypoquebrachin* (§. 244), *Aspidospermin* und *Quebrachin* (§. 244), *Pereirin* (§. 244), *Solanidin* (§. 269); *Cryptopin*

Benzol, Chlorof. etc. zu schichten und stehen zu lassen. Das Gleichgewicht in Bezug auf den gewünschten Stoff stellt sich auch so her. Es handelt sich dabei also um eine Art dialytischen Versuches, bei dem zwei verschiedene Flüssigkeiten mit einander collidiren. Versuche, welche ich durch Unverhau und Marquis anstellen liess, lehren, dass bei vielen Giften und namentlich solchen wie Saponin etc. recht brauchbare Resultate erlangt werden. Marquis führt den Versuch in Glasschalen von cc. 8—10 Ctm. Durchmesser cc. 5—10 Ctm. Höhe aus, an deren Boden ein kurzes enges Rohr nebst Glashahn wie bei Scheidebüretten angebracht ist und in denen die Trennung der beiden Flüssigkeiten leicht ausführbar ist. Er wird über die Ergebnisse seiner Arbeit später ausführlicher berichten: Vergl. auch Ch. Ctrbl. Jg. 1893. II, p. 295.

(§. 303), *Antifebrin* (§. 361), *Digitalein* (§. 396), *Convallamarin* (§. 397), *Saponinartige Körper* (§. 399), *Helleborein* (§. 398), *Adonidin* (§. 398), *Syringin, Pikrotoxin* (§. 404), *Colocynthin* (§. 415), *Aesculin* und *Gelseminsäure* (§. 239), *Analgen.*

VI. Eine Ausschüttelung der sauren Flüssigkeit mit *Amylalkohol* wird nur dann nöthig sein, wenn vorher *Aloetin* gefunden wurde und weiter auf *Aloin* geprüft werden soll (§. 414). Man lässt nochmaliges Ausschütteln der wässrigen Flüssigkeit mit Petroleumäther folgen, um den Rest des Chloroforms resp. Amylalkohols fortzunehmen, und übersättigt die wässrige Flüssigkeit mit Ammoniak.

VII. Man schüttelt die *ammoniakalische* wässrige Flüssigkeit mit *Petroläther* aus.

Mit Rücksicht auf die flüchtigen Alkaloide empfiehlt es sich, zunächst nur einen Theil der Petrolätherausschüttelung auf zwei Gläschen zu verdunsten und zwar eine Portion unter Zusatz ätherischer Salzsäure, eine zweite ohne dieselbe. Sowie der Petroläther verflüchtigt ist, prüft man, ob die erste Portion Krystalle oder amorphe, die zweite aber eine riechende, flüssige Masse hinterlassen, die auf flüchtige Alkaloide deuten. Sollte sich als Rückstand auf beiden Gläschen eine geruchlose, feste Masse finden, so wäre an Abwesenheit der flüchtigen und an Anwesenheit fester Alkaloide: Strychnin, Quebrachin Aspidospermin, Pereirin, Gelsemin, Oxycanthin, Aconitin, Delphinin, Emetin, Veratrin etc. zu denken.

Im Rückstand der **Petrolätherausschüttelung** aus ammoniakalischer Lösung kann enthalten sein:

Flüchtige Alkaloide wie *Coniin* (§. 337), *Nicotin* (§. 337 ff.), *Spartein* (§. 342), *Sarracinin* (§. 348), *Lobeliin* (§. 341), desgl. Amidische Substanzen, z. Th. solche, welche auch bei der Fäulniss org. Subst. sich bilden, z. B. *Methyl-, Di-* und *Trimethylamin, Aethyl-, Di-* und *Triaethylamin*, *Propylamin*, *Amyl-* und *Diamylamin* (§. 348), *Piperidin* (§. 331), *Pyridin* (§. 367), *Picolin* und *Chinolin* (§. 367), *Anilin* (§. 356), *Ortho-* und *Paratoluidin* (§. 359), *Kairin* (§. 368), *Thallin* (§. 368), *Phenocoll* und *Antipyrin* (§. 368), von Alkaloiden können ferner *Conydrin* (§. 338), *Aconitin* (§. 315), *Nepalin* (§. 317), *Delphinin* (§. 319), ferner geringe Mengen von *Strychnin* (§. 236), *Brucin* (§. 240), *Quebrachoalkaloiden* (§. 244), und *Geissospermumalkaloiden* (§. 244), auch *Gelsemin* (§. 239), *Emetin* (§. 259), *Veratrin* (§. 321), *Chinin* (§. 251), *Hydrochinin, Chinamin* (§. 257), *Oxyacanthin* (§. 311) in grösserer oder geringerer Menge erwartet werden, so aber, dass die Mehrzahl dieser viel leichter durch Benzol aufgenommen wird (VIII).

VIII. Die ammoniakalische wässrige Lösung wird durch *Benzol* ausgeschüttelt.

Ausser den bereits in VII aufgezählten Alkaloiden können im Rückstande dieser **Benzolausschüttelung** vorhanden sein:

Aethyl- und *Methylstrychnin* (§. 236), *Conchinin* (§. 252), *Cinchonamin* (§. 257), *Cocain* (§. 264), *Atropin, Hyoscyamin* u. a.

Mydriatica (§. 274), *Physostigmin* (§. 281), *Eseridin* (§. 282), *Pilocarpidin* und *Jaborin* (§. 283), *Pilocarpin* (§. 284), *Sabadillin* (§. 322), *Delphinoidin* (319), Alkaloide des *Aconit. Lycoctonum* (§. 318), *Narkotin* (§. 294), *Kodein* (§. 296), *Thebain* (§. 298), *Apomorphin* (§. 303), *Taxin* (§. 329), *Antipyrin* (§. 368), *Thallin* (§. 368) und kleine Mengen von *Ephedrin* und *Pseudephedrin* (§. 279), *Tolypyrin*.

IX. Ausschütteln der ammoniakalischen wässrigen Lösung mit **Chloroform.**

Extrahirt die Reste des *Cinchonins* (§. 253) und *Papaverins* (§. 299), *Narceins* (§. 301); *Cinchonidin* (§. 254), *Berberin* (§. 309), geringe Mengen *Morphin* (§. 291), *Analgen*.

X. Ausschütteln der ammoniakalischen wässrigen Flüssigkeit mit **Amylalkohol.**

Ausser *Morphin* (§. 291) und *Solanin* (§. 269), sowie *Salicin* (§. 410 Anm.) sind auch noch die Reste des *Convallamarins* (§. 397), *Saponins, Senegins* (§. 399) und *Narcein* (§. 301), *Cytisin* (§. 281. Anm.), *Cholin* (§. 348), *Urethan* (§. 348), *Gallenol* zu beachten.

XI. Austrocknen der wässrigen Flüssigkeit mit Glaspulver oder gebrannten Gyps, Extraction des geriebenen Rückstandes mit Chloroform.

Der Rückstand der ersten Chloroformauszüge könnte event. *Curarin* (§. 246) enthalten.

Dass auch ich ausser den hier genannten Lösungsmitteln andere wie Aether, Essigäther für gewisse Gifte empfehle, geht schon äus dem im vorigen Abschnitt bei Pikrinsäure, Oxyphenolen etc. Gesagtem hervor. Auch in diesem Abschnitte werden noch Special-Nachweisungsmethoden vorgeführt werden, bei denen diese Lösungsmittel Nutzen gewähren.

Einen anderen Gang der Untersuchung, welcher sich mehr an die durch Aufnahme des Chloroforms modificirte Stas'sche Methode anschliesst, gab Otto in seiner Ausmittel. v. Giften [1]. Auch Kastrop hat [2] einen solchen aufgestellt, bei welchem er ausserdem noch den Essigäther verwendet, desgl. Seyda [3], der vorzugsweise Aether, Chloroform, Amylalkohol verwendet.

§. **226. Gruppenreactionen der Alkaloide.** Bereits oben wurde gesagt, dass viele der nach §. 225 isolirten Körper Stickstoff als wesentlichen Bestandtheil enthalten. Derselbe könnte dadurch nachgewiesen werden, dass man eine kleine Probe des (trocknen) Stoffes mit Natrium erhitzt, die rückständige Masse vorsichtig mit Wasser auszieht, den Auszug mit einigen Tropfen einer Eisenoxyduloxydlösung versetzt und mit Salzsäure ansäuert. Es entsteht ein Niederschlag von Berlinerblau.

---

[1] 6. Aufl. 1884.

[2] Jahresb. d. Pharm. f. 1874.

[3] Ch.-Zeitg. Jg. 1890, p. 31, 51, 128, 181, 198 und Ch.-Ctrbl. Jg. 1890.

Auch der Nachweis, dass ein solcher Stoff basischen Charakter besitzt, kann versucht werden, man vergesse aber nicht, dass einerseits auch nicht giftige, selbst stickstofffreie organische Verbindungen (Aethylenoxyd) diesen theilen, andererseits einige hier zu besprechende Verbindungen wenig oder keine Basicität besitzen (Colchicin).

Es sind eine Anzahl von *Reagentien* bekannt, die auf eine grössere Reihe von Alkaloiden einwirken. Ich will die wichtigeren derselben hier vorführen.

1) **Phosphormolybdänsäure.** Es war de Vry, der zuerst auf dieses Reagens aufmerksam machte, später hat Sonnenschein[1]) seine Brauchbarkeit dargethan. Das Reagens wird am besten in Form einer sauren Lösung des Natronsalzes[2]) angewendet Die Prüfung wird so ausgeführt, dass man die Lösung des fraglichen Stoffes in verdünnter Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure mit einigen Tropfen der Reagenslösung versetzt. Die Niederschläge entstehen nach kurzer Zeit, sind amorph, meist gelblich gefärbt. Ein Theil derselben (Strychnin, Morphin etc.) kann später noch zu Farbenreactionen verwendet werden (Struve). Die Niederschläge einzelner Alkaloide werden im Laufe der Zeit in der Flüssigkeit grünlich oder bläulich. Einzelne Alkaloidniederschläge färben sich mit NH^3 blau (Berberin, Bebeerin, Coniin) oder grün (Brucin, Kodein), indem sie sich lösen. Die Lösung wird beim Erwärmen theils farblos, theils braun (Brucin) oder orangeroth (Kodein) gefärbt. Der Niederschlag des Chinoidin färbt sich mit Aetzkaliflüssigkeit berlinerblau[3]). Alkohol, Aether, verdünnte Mineralsäuren (ausser Phosphorsäure) lösen die Niederschläge in der Kälte nicht, concentrirte Salzsäure, heisse Salpetersäure und Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure zersetzen. Die kaustischen Alkalien, Carbonate, Borate, Phosphate der Alkalien lösen. Aetzkalk, Aetzbaryt, Blei- und Silberoxyd zersetzen, indem sie z. Th. das Alkaloid frei machen. Auch viele andere Derivate des Ammoniaks, z. B. Anilin, Chinolin, Sinamin, die Aethyl-, Methyl-, Amylamine etc. geben ähnliche Niederschläge, aber nicht Harnstoff, Hippursäure, Asparagin. Von nichtalkaloidischen Giften werden namentlich *Digitalin* und *Helleborein* gefällt. Der Niederschlag des ersteren, mit der Flüssigkeit erwärmt, löst sich, nach Trapp, mit intensiv grüner Farbe; diese Lösung wird auf Zusatz von Ammoniak tiefblau. Vergl. auch §. 224.

2) **Metawolframsäure,** frei oder in Form des Natronsalzes oder endlich als phorphorwolframsaures Natron anzuwenden, ist zuerst von Scheibler[4]) empfohlen; sie giebt ähnliche Niederschläge als die vorige Verbindung. Im Ganzen sind die Niederschläge beständiger als die der Phosphormolybdänsäure, einzelne aber minder schwerlöslich.

---

[1]) „Ueber ein neues Reagens auf Alkaloide" — Berlin 1857 — Ernst Kühne. Auch Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 104, p. 45. Ueber die Grenze d. Empfindlichkeit dieses und einiger anderer Gruppenreagentien vergl. auch Rhyme im Jahresb. f. Pharm. Jg. 1886, p. 244.

[2]) Molybdänsaures Ammoniak in saurer Lösung zu einer mit Salpetersäure angesäuerten Lösung von phosphorsaurem Natron gebracht, der nach etwa 24 Stunden entstandene gelbe Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen und in Sodalösung aufgenommen, letztere Lösung verdunstet und der Rückstand so lange erhitzt, als noch Ammoniak entweicht. Das erkaltete Residuum wird in Wasser gelöst, mit so viel Salpetersäure versetzt, dass der ursprünglich entstandene Niederschlag wieder verschwindet.

[3]) Pharm. Zeitschr. f. Russland. Jahrg. 1, p. 49.

[4]) Arch. f. Pharm., Bd. 59, p. 182 u. Journ. f. pr. Chem., Bd. 80, p. 211.

3) **Phosphorantimonsäure**, von Schulze empfohlen[1]). Das Alkaloid wird in einer mit Hülfe von etwas Schwefelsäure bereiteten wässerigen Lösung angewendet. Die Niederschläge sind amorph, meist weiss. Derjenige des Brucins wird beim Erwärmen roth und löst sich beim längeren Erhitzen vorübergehend mit weinrother Farbe. Im Ganzen ist die Empfindlichkeit dieses Reagens geringer als die der Phosphormolybdänsäure. Nur beim Atropin übertrifft die Antimonphosphorsäure die letztere.

4) **Kaliumquecksilberjodid** wurde von Planta und Delfs, auch von Cossa und Carpené als Reagens auf Alkaloide vorgeschlagen[2]). Die meisten Alkaloide geben, wenn sie in wässeriger Lösung ihrer schwefelsauren oder chlorwasserstoffsauren Salze angewendet werden, mit diesem Reagens weisse oder gelbliche Niederschläge, die theils amorph, theils krystallinisch sind. Ein Theil der anfänglich amorph fallenden Niederschläge wird mit der Zeit ebenfalls noch krystallinisch. Ganz besonders gilt dies vom Coniin und Nicotin.

Ueber die Verwendung um Alkaloide aus Gemengen mit anderen Stoffen abzuschneiden, siehe §. 224. Freies Ammoniak, Weingeist, Essigsäure stören die React.[3]). Bei vielen Alkaloiden sind die Niederschläge wenig beständig.

Mayer hat die Lösung, deren Zusammensetzung ich angegeben, zur quantitativen Bestimmung der Alkaloide benutzt. Nach seinen und später von mir u. A. angestellten Versuchen entspricht je ein cc. derselben von *Strychnin* = 0,0167 Grm., *Brucin* = 0,0197 Grm., *Chinin* = 0,0108 Grm., *Cinchonin* = 0,0102 Grm., *Chinidin* = 0,0120 Grm., *Atropin* = 0,0195 Grm., *Veratrin* = 0,0296 Grm., *Morphin* = 0,0200 Grm., *Narkotin* = 0,0213 Grm., *Nicotin* = 0,00405 Grm., *Coniin* = 0,00125 Grm.

Da fast bei jedem Alkaloide kleine Modificationen der Methode nöthig sind, deren Erörterung hier zu weit führen würde, so verweise ich auf meine „chem. Werthbest." und „Pflanzenanalyse"[4]).

De Vry und Valser[5]) haben auch mit einer Lösung von *Quecksilberjodür* in *Jodkalium* bei Alkaloiden gelbweisse Niederschläge erzielt, die von Alkohol oder Aether aufgenommen wurden, wenn das Alkaloid selbst in diesen Flüssigkeiten löslich war, Caffein und Theobromin werden nach Valser nicht gefällt.

5) **Kaliumwismuthjodid** habe ich als Reagens auf Alkaloide erkannt[6]). Man wendet das Alkaloid in *wässeriger* Lösung an, die freie

---

[1]) Annal. d. Chem., Bd. 109, p. 177. Das Reagens wird bereitet, indem man in eine ziemlich concentrirte wässerige Lösung von phosphorsaurem Natron Antimonsuperchlorid tropft, so dass etwa auf 3 Vol. der Salzlösung 1 Vol. des letzteren kommt.

[2]) Die von Mayer empfohlene Lösung stellt man dar aus 13,546 Grm. Quecksilberchlorid, 49,8 Grm. Jodkalium und Wasser auf 1 Liter (Pharm. Zeitschr. f. Russland. J. 2, p. 502).

Ueber ähnliche Mischungen vergl. Tauret, der besonders die von Valser bereitete empfiehlt (Lösen von HgJ^2 in 10procentiger KJ-Solution bis zur Sättigung). Journ. de Chim. et de Phys. Jg. 1893. T. 28, p. 433 und p. 490.

[3]) Vergl. meine „Chemische Werthbestimmung starkwirkender Droguen". St. Petersburg, Röttger. 1874 und meine „Chemische Analyse von Pflanzen und Pflanzentheilen". Göttingen, Ruprecht. 1882.

[4]) Vergl. auch Delfs N. Jahrb. f. Ph., Bd. 2, p. 21.

[5]) Zeitschr. f. anal. Ch., Bd. 2, p. 79.

[6]) Pharm. Zeitschr. f. Russl. J. 5, p. 82. Das Reagens bereite ich dadurch, dass ich Wismuthjodid in warmer concentrirter Lösung von Jodkalium in Wasser löse und die Flüssigkeit mit noch einmal so viel concentrirter Jodkaliumsolution versetze, als dazu nothwendig war. Auch

Schwefelsäure enthalten muss (auf 10 CC. Flüssigkeit 4 Tropfen concentrirte Schwefelsäure). Gegenwart von wenig Alkohol schadet nicht, grössere Mengen sind zu vermeiden. Ebenso ist Aether und Amylalkohol auszuschliessen. Die meisten Alkaloide geben orangerothe amorphe Niederschläge. Die Niederschläge ballen beim Erwärmen anfangs meistens etwas zusammen, ein Theil derselben löst sich bei fortgesetztem Erhitzen und scheidet sich dann beim Erkalten wieder theilweise ab. Ammoniak, Alkalihydrate und kohlensaure Salze der Alkalien zersetzen. Zur Abscheidung der Alkaloide qualificirt sich das Reagens selten, da die Niederschläge wenig beständig. Die Genauigkeit der Reaction scheint für die meisten Alkaloide mindestens der des vorigen Reagens gleich zu kommen. Beim Theobromin ist der Niederschlag oft krystallinisch. — Harnstoff, Hippursäure, Harnsäure, Kreatin, Kreatinin, Asparagin werden nicht gefällt.

6) **Kaliumkadmiumjodid** ist von Marmé empfohlen[1]). Derselbe fand, dass die wichtigeren Alkaloide durch dieses Reagens gefällt werden. Glycoside, Asparagin, Allantoin, Alloxan, Cystin, Guanin, Harnstoff, Kreatin, Kreatinin, Leucin, Taurin, Xanthin, Caffein und Ammoniaksalze werden nicht gefällt. Die Niederschläge sind in Alkohol und im Ueberschusse des Fällungsmittels löslich; sie zersetzen sich meist allmählig ähnlich wie die in 4 und 5 erhaltenen. Die meisten Niederschläge sind anfangs farblos und werden allmählich gelblich. Die Mehrzahl der Niederschläge fand ich anfangs amorph, einige bald krystallinisch werdend. Sehr schön krystallinisch wird das Nicotinpräcipitat (ähnlich wie bei 4) und dasjenige des Morphins (seidenglänzende Nadeln), Kodeins (quadratische Tafeln), Cinchonidins (lange haarförmige Krystalle) und Papaverins[2]). Auch dieses Reagens hat man zur quantitativen Bestimmung von Alkaloiden in Vorschlag gebracht.

Einige Alkaloide geben auch mit *Kaliumzinkjodid* Niederschläge. In Lösungen 1 : 3000 bis 1 : 6000 erhielt ich bei *Strychnin*, *Brucin*, *Chinin*, *Conchinin*, *Kodein*, *Papaverin* Niederschläge, die entweder sogleich krystallinisch waren, oder doch bald krystallinisch wurden. Die Niederschläge sind meist zu Anfang weiss, färben sich aber gelblich. *Narceïn scheidet allmählig lange haarförmige Krystalle ab*, *die nach 24 Stunden schön blau gefärbt* erschienen. Sehr charakteristisch ist dies Reagens auch für Kodein, bei dem die Ausscheidung langer haarförmiger Krystalle sehr reichlich ist.

7) **Kaliumplatincyanür** ist namentlich von Schwarzenbach und Delfs empfohlen[3]). Ersterer hat für Morphium und Strychnin nachgewiesen, dass der Niederschlag weisskrystallinisch ist. In Chininlösungen erhielt er einen weissen amorphen Niederschlag. Delfs erhielt in Chinin- und Cinchonidinlösungen keinen Niederschlag, wohl aber in den Lösungen des Cinchonins und Chinidins krystallinische Niederschläge. Der des Cinchonins schmilzt bei vorsichtigem Erhitzen zu violetter Flüssigkeit. Brucin giebt ebenfalls krystallinischen Niederschlag. Im Allgemeinen stimmen sämmtliche Präcipitate darin überein, dass sie sich beim Erwärmen lösen, in der Kälte wieder abscheiden. Der Strychninniederschlag zeigt schönes Farbenspiel. Die Verbindungen besitzen noch die Reactionen der in ihnen vorhandenen Alkaloide[4]).

---

durch Zusammenreiben von Mag. Bismuthi, Jodkalium, Wasser und Zusatz von etwas verd. Schwefelsäure wird es erhalten. Vergl. Mangini im L'Orosi. Anm. 6, p. 330 (1883).

[1]) Zeitschr. f. rat. Med. Jg. 1867. Das Reagens wird in ähnlicher Weise aus Jodkadmium bereitet wie das vorige.

[2]) Vergl. Schroff im Apotheker. Jg. 9, p. 143.

[3]) Wittstein's Vierteljahrschr. Jg. 6, p. 422 u. 8, p. 518 und Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. Jg. 1863, p. 630.

[4]) Ueber die Reactionen der Chinaalkaloide vergl. übrigens auch noch van der Burg in Fresenius' Zeitschr. f. anal. Ch., Bd. 4, p. 273.

8) **Kaliumsilbercyanid**[1]) gab mir in Lösungen verschiedener Alkaloide ebenfalls Niederschläge, die theilweise bald krystallinisch wurden *(Strychnin, Brucin).* Zu diesen Proben muss das Reagens im Ueberschuss zu möglichst wenig saurer Lösung gesetzt werden.

Silbernitrat allein erfährt bei manchen Alkaloiden Reduction und zwar schnell und schon in der Kälte beim Coniin, Apomorphin, etwas langsamer beim Berberin, Brucin, Kodein, Colchicin, Curarin, Emetin, Morphin, Strychnin, Veratrin. (Vergl. Hager, Ph. Centrh. Jg. 1884, p. 105.)

Auch mit *Kaliumkupfercyanür*[2]) erhielt ich in den Lösungen einiger Alkaloide Niederschläge, doch reicht die Empfindlichkeit der Reactionen nicht weit.

Weiter will ich bemerken, dass *Kaliumeisencyanür* und *Kaliumeisencyanid*, *Rhodankalium* und *Nitroprussidnatrium* mit manchen Alkaloiden schwerlösliche Niederschläge geben[3]).

9) **Platinchlorid** giebt graue oder gelbweisse, auch rein gelbe Niederschläge, oft schon in Lösungen 1 : 3000. Ein Theil derselben ist gleich, oder wird allmählig krystallinisch. Man vermeide einen Ueberschuss von Säure bei der Fällung.

Bei einigen Alkaloiden tritt beim Erwärmen des Platinchloridniederschlages in der Flüssigkeit, in welcher er entstand, eine charakteristische Färbung ein (Aspidospermin violett).

Dieses Reagens kann für die Identitätsbestimmung mancher Alkaloide von Wichtigkeit werden. Meistens sind die Platindoppelchloride der alkaloidischen Stoffe leicht von constanter Zusammensetzung zu gewinnen. Beim Glühen an der Luft liefern sie metallisches Platin, dessen Menge für die meisten Alkaloide genau festgestellt worden. Da die Moleculargewichte der verschiedenen Alkaloide nicht gleich sind, so werden gewogene Mengen des Doppelsalzes verschiedener Alkaloide auch verschieden grosse Mengen von Platin hinterlassen, ein Umstand, der zur Unterscheidung derselben ausgenutzt werden kann.

Für die bei 100° getrockneten Platindoppelchloride einzelner alkaloidischer Stoffe hat man bisher folgenden Procentgehalt an Platin festgestellt:

Für Strychnin 18,16 % (Nicholson u. Abel); Brucin 16,52 % (Varrentrapp u. Will); Chinin 26,26 % (Gerhardt); Conchinin[4]) 27,38 % (Hesse); Cinchonin 27,36 % (Hlasiwetz); Caffein 24,58 % (Nicholson); Theobromin 25,55 % (Keller); Piperin 12,70 % (Northeim); Berberin 18,11 % (Fleitmann); Morphin 19,52 % (Liebig); Narkotin 15,72—15,95 % (Wertheim); Kodein 19,11 (Anderson); Papaverin 17,82 % (Merk); Thebain 18,71 % (Anderson); Narcein 14,52 % (Hesse); Nicotin 34,25 % (Barral); Coniin 29,38 % (Ortigosa).

Kaliumplatinjodid, gemischt aus Platinchlorid und Jodkalium bis der anfänglich entstehende Niederschlag wieder schwindet, wurde von Selmi als Alkaloidreagens empfohlen[5]). Ebenso empfiehlt er das *Golddoppeljodid des Kaliums.*

[1]) Das Reagens wird durch Eintragen einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in einen beträchtlichen Ueberschuss einer Lösung von reinem Cyankalium dargestellt, es wird am Besten ex tempore bereitet, da es sich bald zersetzt.

[2]) Durch Eintragen von Kupfervitriol in überschüssige Lösung von Cyankalium.

[3]) Vergl. auch Zeitschr. des österreich. Apothekervereins. Jg. 7, p. 142.

[4]) Bei 130° getrocknet.

[5]) Mem. della Acad. di Bologna S. 3. T. 6. 1875.

10) **Goldchlorid** giebt meist gelbe oder weissliche Niederschläge, die am Besten aus neutralen wässrigen Lösungen erhalten werden.

Die Goldchloridniederschläge einiger Alkaloide zersetzen sich schon in der Kälte (Physostigmin, Morphin) andere thun das beim Erhitzen in der Flüssigkeit, aus der sie gefällt wurden, und färben diese dann in charakteristischer Weise (Quebrachin roth bis rothbraun, Pereirin schön roth, Chinamin und Paytin roth). Auch die Niederschläge, welche in der Lösung von Alkaloiden durch Goldchlorid entstehen, können, da auch sie oft eine constante Zusammensetzung besitzen und demnach beim Glühen einen bestimmten Procentgehalt an Gold hinterlassen, mitunter dazu dienen, die Identität des Alkaloides feststellen.

Bei 100° getrocknet enthält der Niederschlag des Goldchlorides mit Strychnin 29,15% Gold (Nicholson u. Abel); der des Conchinins 40,04% (Hesse); des Caffeins 37,02% (Nicholson); des Berberins 29,16% (Perrins); des Atropins 31,37% (Planta); des Veratrins 21,01% (Merk).

Auch das *Iridiumchlorid* (am Besten in Verbindung mit Chlornatrium) präcipitirt nach Planta[1]) manche Alkaloide (Morphin nicht), ebenso *Palladiumchlorid* und *Palladiumchlorür*.

11) **Quecksilberchlorid** giebt in möglichst neutralen Lösungen weisse Niederschläge (Caffein krystall.), meistens anfangs amorph, z. Th. allmählig krystall. werdend. Einige lösen sich in überschüssiger HCl. Besonders zum Nachw. der Fäulnissalkaloide ist $HgCl^2$ von Bedeutung.

12) **Kaliumbichromat.** In Lösungen vieler Alkaloide giebt gesättigte Solution gelbe Präcipitate, z. Th. *(Strychnin)* bald krystallinisch werdend. Die Krystalle des Strychnins nehmen mit concentrirter H^2SO^4 prachtvoll blauviolette Färbung an. *Brucin* scheidet allmählig, oft dem blossen Auge sichtbare, Krystallnadeln aus[2]). Der Niederschlag des Narceins ist gleich, der mancher anderer Alkal. wird allmählig krystall. oder bleibt amorph.

Auch das **Kaliumpermanganat** hat sich zuerst beim Cocain und dann auch bei anderen Alkaloiden als ein empfindliches Fällungs- resp. Erkennungsmittel erwiesen. Der Niederschlag des Cocains ist violettroth und ziemlich beständig, die des Narcein, Papaverin, Narkotin sind pfirsichblüthroth und beim Papaverin und Narkotin weniger beständig. Viele Alkaloide scheiden aus der Permanganatlösung bald Mangansuperoxydhydrat aus, andere färben sich roth und reduciren nur sehr langsam (Atropin, Pilocarpin, Berberin, Piperin, Strychnin). Apomorphin färbt dunkelgrün, Morphin (salzsaure Lösung) scheidet weisses Pseudomorphin aus. (Vergl. Beckurts im Jahresb. f. Pharm. Jg. 1886, p. 244.)

13) **Pikrinsäure** bringt mit den meisten Alkaloiden, wenn sie in nicht zu verdünnten Lösungen als freie Alkaloide, Sulfate oder Chloride angewendet werden, gelbe Niederschläge hervor, die z. Th. krystallinisch werden. Besonders beachtenswerth sind die Niederschläge von Strychnin, Brucin, Atropin[3]) (über das mikroskopische Aussehen der Niederschläge vergleiche Helwig „Das Mikroskop in der Toxicologie". Mainz, Zabern, 1865).

14) **Gerbsäure**[4]) giebt mit den meisten Alkaloiden farblose oder gelbliche amorphe Niederschläge. (Conf. §. 224.)

15) **Jod-Jodkaliumlösung und Jodtinctur** (Lösungen von Jod in wässriger Jodwasserstoffsäure wirken bei einigen Alkaloiden noch besser

---

[1]) „Das Verhalten der wichtigsten Alkaloide gegen Reagentien". Heidelberg 1846.

[2]) Ueber das Verhalten beider Niederschläge unter dem Miskroskop siehe später.

[3]) Arch. f. Pharm. Bd. 24, p. 204 und Hager's Centralhalle. Jg. 1869, p. 131.

[4]) Am besten als frisch bereitete wässrige Lösung von Tannin.

als diese) liefern meistens braune oder kermesfarbene Niederschläge. *Chinin*, *Atropin*, *Nicotin* geben rothbraunen Niederschlag. (Völlig reines Nicotin anfangs gelben, der auf Zusatz von mehr Jodlösung kermesfarben wird.) *Cocain* und einige and. Alkal. geben violettbraun gefärbte Präcipitate.

Die Niederschläge sind in kalter verdünnter Salzsäure unlöslich. Ein Theil von ihnen wird später krystallinisch, worauf Hilger [1]) als Hülfsmittel der Diagnose hinweist.

Alkoholische Lösung von Alkaloiden wird durch *Jodtinctur* selten verändert, nur für *Berberin* ist dieses Reagens von besonderer Wichtigkeit (siehe §. 309). Von den übrigen Alkaloiden giebt *Delphinoidin sogleich* amorphen Niederschlag. *Brucin* und *Papaverin* werden ganz allmählig braun krystallinisch gefällt.

Wird das Reagens *bei sehr grosser Verdünnung* auf festes Alkaloid angewendet, so bewirkt es mitunter charakteristische Färbungen (Narcein blau, Colchicin, Chelidonin u. A. violett).

Chlorjod fällt nach Dittmar manche Alkaloide als gelbe Niederschläge und namentlich solche, in welchen der Pyridinkern angenommen werden kann. Sein Reagens stellt D. entweder aus Jodkalium, Natriumnitrit und Salzsäure oder durch Behandeln fertigen Chlorjods mit Wasser dar. Beide Mischungen geben nicht überall gleiche Reactionen. Gelbe Niederschläge wurden namentlich mit Chinidin, Cinchonin, Brucin, Strychnin, Papaverin, Kodein, Thebain, Piperin, Aconitin, Veratrin, Narkotin erhalten. Dunklere bis braune Niederschläge gaben Chinin, Nicotin, Atropin, Coniin, Cocain. Einzelne derselben entwickelten beim Erwärmen Joddämpfe (Thebain, Kodein), andere beim Erwärmen mit Salzsäure Chlordämpfe (Chinidin, Brucin). Morphin scheidet schon in der Kälte Jod ab. Einige sind in heisser Salzsäure löslich (Strychnin, Brucin, Kodein), andere in Alkohol oder Aether (Cinchonin). Vergl. Ber. d. d. chem. Ges. B. 18, p. 1612 (1885).

16) **Brombromkalium**, analog dem Jodjodkalium dargestellt, ist für die Mehrzahl der Alkaloide ein sehr empfindliches Reagens, welches bei grosser Verdünnung gelbliche, meist amorphe Niederschläge liefert. Bei einigen Alkaloiden (Berberin) bewirkt es ausser den Niederschlägen auch charakteristische Färbungen. Auch Bromwasser kann so gebraucht werden [2]).

17) **Natriumsulfantimoniat**, welches mit vielen Alkaloiden gelbe Niederschläge giebt wurde von Palm empfohlen, der auch *Bleichlorid* als Reagens für Alkaloide in Vorschlag brachte [3]).

Die bisher besprochenen Gruppenreagentien haben vorzugsweise die Bedeutung eines *Fällungsmittels*. Nur ausnahmsweise geben einzelne auch zu Farbenreactionen Gelegenheit. Es mag ausdrücklich in Bezug auf sie noch bemerkt werden, dass sie nicht ausschliesslich für Alkaloide charakteristisch sind, dass die Mehrzahl auch andere Substanzen, z. B. Eiweisstoffe fällen. *Darum soll man sie vorzugsweise nur in solchen Lösungen anwenden, bei denen die Gegenwart von Eiweisstoffen etc. ausgeschlossen ist*, also — wo möglich — mit durch Ausschüttelung gewonnenen Massen, die man später wieder aufgelöst hat.

Die jetzt folgenden *Gruppenreagentien* sind im Gegensatz zu den früher erwähnten wegen der *Färbungen*, welche sie mit Alkaloiden, Glycosiden etc. geben, in Verwendung gekommen. Die mit ihnen auszuführenden Reactionen werden am Besten mit den Rückständen der einzelnen Ausschüttelungen auf kleinen Porcellan- oder Glasschalen angestellt.

---

[1]) „Ueber die Verbindungen des Jod mit den Pflanzenalkaloiden“. Würzburg, Stuber, 1869 und Bauer im Arch. f. Pharm. Jg. 1874.

[2]) Zeitschr. f. anal. Chem. Bd. 22, p. 224 (1883).

[3]) Vergl. übrigens Bloxam Jahresb. f. Pharm. 1883, p. 724.

18) **Concentrirte reine Schwefelsäure**[1]) löst eine Anzahl von Alkaloiden zu charakteristisch gefärbter Flüssigkeit, eine noch grössere Anzahl solcher erleidet derartige Veränderungen durch Schwefelsäure, der man einen geringen Zusatz von Salpetersäure oder Molybdän-, oder Vanadin-, oder Selen-, Tellur-, Chrom-, oder Jodsäure etc. gemacht hat. Unter den Alkaloiden, welche von reiner Schwefelsäure allein verändert werden, sind zu nennen: Veratrin, Curarin, Piperin, Sanguinarin.

Auch *concentrirte Salpetersäure* allein giebt mit einer nicht geringen Anzahl von Alkaloiden Färbungen. (Brucin, Piperin, Porphyrin, Colchicin, Pereirin, Aspidospermin u. A.).

Bei Anstellung dieser Reactionen ist besonders darauf zu achten, ob die Färbung gleich oder nach einiger Zeit (Wasseranziehung aus der Luft), ob sie erst beim Erwärmen (Narcotin, Codein, Papaverin etc.) oder schon in der Kälte eintreten. Auch darauf ist Gewicht zu legen, dass geringerer oder grösserer Zusatz von Wasser, Alkohol, Kalilauge, Ammoniak etc. oft wesentliche Modificationen der Färbungen bedingen.

19) **Erdmann's Reagens**. *Concentrirte Schwefelsäure, mit etwas Salpetersäure*[2]) gemischt, giebt mit vielen Alkal. recht charakteristische Färbungen.

20) **Fröhde's Reagens.** *Concentrirte Schwefelsäure, die* in jedem CC. ein Centigramm *molybdänsaures Natron enthält*[3]), wurde zuerst zum Nachweis des Morphins empfohlen, ich beobachtete bei vielen Alkaloiden und einer grossen Anzahl von Glycosiden etc. recht charakteristische Färbungen.

21) **Mandelin's Reagens**. *Lösungen von vanadinsaurem Ammonium in Schwefelsäure oder Schwefelsäurebihydrat* (1 : 200)[4]). Die Reactionen fallen oft recht verschieden aus, je nachdem das Reagens mit conc. Säure oder Bihydrat angefertigt wurde, und wenn auch im Allgemeinen gesagt werden kann, dass die meisten Reactionen mit der Bihydratmischung besser gelingen, so giebt es doch Fälle, wo durchaus die stärkere Säuremischung zu gebrauchen ist.

22) **Furfurrolschwefelsäure** wurde von Udransky und Mylius als Reagens empfohlen[5]). Namentlich zur Unterscheidung der Veratreen-

---

[1]) Man muss hier einen Unterschied machen zwischen den Reactionen der möglichst reinen Säure und derjenigen, die noch kleinen Rückhalt an Oxydationsstufen des Stickstoffs zeigt.

[2]) Erdmann hat Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 120, p. 188 folgende Mischung in Vorschlag gebracht, die ich in Zukunft als „Erdmann's Alkaloidreagens" bezeichnen will. 6 Tropfen Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. werden in 100 cc. Wasser gelöst, von letzterer Lösung 10 Tropfen zu 20 Gramm reiner concentrirter Schwefelsäure gesetzt. In einzelnen Fällen ist es besser mehr NO^3H anzuwenden, in anderen erst in SO^4H^2 allein aufzulösen und dann später (beim Morphin erst nach einigen Stunden) KNO^3 oder HNO^3 hinzuzufügen. Vergl. auch Husemann in d. Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 127, p. 305 und Dragendorff in der Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jg. 2, p. 145 (1863).

[3]) Arch. f. Pharm. Bd. 176, p. 54. — Buckingham empfiehlt statt des Natronsalzes das Ammonsalz anzuwenden. Americ. Journ. of Pharm. Jg. 1873, p. 149. In einigen Fällen ist es von Nutzen etwas mehr Molybdänsäure in Lösung zu haben. Das Reag. darf nicht lange vorräthig gehalten werden.

[4]) Pharm. Zeitschr. f. Russland. Jg. 1883, p. 345.

[5]) Vergl. auch Wender (Apoth. Ztg. Jg. 1894, p. 69. Mylius s. Ztschr. f. phys. Ch. Jg. 1887, p. 493. ibid. Jg. 1888, p. 493.

Das Reagens macht Wender aus 5 Tropfen Furfurol und 10 cc. conc. SO^4H^2; es darf nicht zu lange vorräthig gehalten werden, denn unter gew. Umständen giebt Furfurrol mit H^2SO^4 allein Färbungen. (Conf. Brasche, §. 321 beim Veratrin.)

alkaloide ist es recht werthvoll. Es kommt aber sehr darauf an, wie man das Reagens anwendet. Schon früher waren Mischungen von *Zucker* und *Schwefelsäure* als Alkaloidreagens im Gebrauch. Die betr. Reactionen werden entweder so angestellt, dass man zu der Lösung des fragl. Körpers in conc. SO^4H^2 Zuckerpulver fügt, oder einen sehr dicken Zuckersyrup zusetzt.

23) **Wenzell's Reagens.** *Schwefelsäure*, welche in 200 Th. 1 Th. *Kaliumpermanganat* enthält. Das Reagens wird zu 1 bis 2 Tropfen auf 1 cc. der Wasserlösung des Alkaloides benutzt[1]).

24) **Luchini's Reagens.** *Schwefelsäure*, welche bei Siedetemperatur mit *Kaliumbichromat* gesättigt wurde, empfiehlt Luchini[2]) als Alkaloidreagens in derselben Weise wie das vorige anzuwenden. Bessere Dienste bietet die von Flückiger empfohlene Mischung aus 0,02 $K^2Cr^2O^7$, 10 cc. Wasser und 10 cc. SO^4H^2.

25) **Grandeau's Reagens.** Für *Digitalin* ist es charakteristisch, dass die schwefelsaure Lösung, wenn sie unter einer Glasglocke mit *Bromdämpfen* zusammenkommt, schön violettroth wird, und auch einige alkaloid. Stoffe geben unter denselben Umständen Färbungen.

Sehr viel schöner tritt, worauf Otto aufmerksam gemacht hat, die Färbung ein, wenn man zu der Lösung des Alkaloides in concentrirter Schwefelsäure allmählig *Bromwasser*[3]) bringt. Die Lösung des *Digitalins* und *Digitaleins* wird z. B. so schön hellpurpurn und erst allmählig wieder entfärbt.

Auch bei Einwirkung von *Zinkchlorid*, *Antimontrichlorid* und einigen anderen Verbindungen hat man bei einzelnen Alkaloiden charakteristische Färbungen erhalten. Czumpelitz[4]) giebt in Bezug auf ersteres Reagens an, dass es, wenn Alkaloid mit einer wässrigen Lösung (1 : 30) desselben übergossen und dann im Wasserbade das Wasser verdunstet wird, *Strychnin* rosenroth, *Thebain*, *Berberin* und *Chinin* gelb macht, *Narcein* olivengrün, *Veratrin* roth, während es von Nichtalkaloiden *Digitalin* kastanienbraun, *Salicin* rothviolett, *Santonin* blauviolett, *Cubebin* carminroth färbt.

Häufiger hat man versucht, die erwähnten Farbenreactionen durch Anwendung des *Spektroskopes* — namentlich des Mikrospektroskopes — zu verschärfen. Und es mag auch hier ausdrücklich dieses Hülfsmittel der Erkennung empfohlen werden, welches man am Besten derart anwendet, dass man neben dem Versuch mit dem bei ger. chem. Untersuchungen abgeschiedenen Alkaloid etc. einen Parallelversuch mit reinem Material einhergehen lässt. Nur vergesse man nicht, dass bei unseren Versuchen häufiger Alkaloide etc. nicht völlig rein abgeschieden werden und dass die Verunreinigungen gelegentlich die Reactionen modificiren können[5]). Die in diesem Buche beschriebenen Spektralreactionen sind meistens so festgestellt, dass man die auf dem Uhrgläschen angefertigten Mischungen mittels eines Sorby-Browning'schen Mikrospektroskopes (mit Messapparat) beobachtete[6]). Eine neue Aussicht auf Erfolg ist übrigens denjenigen, welche sich mit hieher gehörigen Untersuchungen beschäftigen wollen, durch die Beobachtung eröffnet, dass für unser Auge farblose Alkaloide in

---

1) Eine ähnliche Mischung aus 0,02 MnO^4K, 10 cc. Wasser und 30 cc. conc. SO^4H^2 empfiehlt Flückiger.

2) Vergl. Jahresb. f. Pharmacie. Jg. 1885, p. 342.

3) Ich nehme statt dessen eine durch Eintragen von Brom in Kalilauge (1 : 8) gewonnene Lösung von Bromat und Bromür.

4) Ch. Centrbl. Jg. 1881, p. 710.

5) Siehe Hock im Arch. f. Pharm. B. 19 (1881), p. 258, desgl. Meyer ib. B. 13 (1878), p. 413. Brasche, „Verwendbarkeit der Spektroskopie in d. forens. Chemie“. Diss. Dorpat 1891. Neuere Versuche, die ich durch von Bunge und Mesing ausführen lies und hier schon theilweise verwerthe, werden demnächst veröffentlicht werden.

6) Conf. Roscoe „Spektralanalyse“ 1870, p. 141.

farblos erscheinenden Lösungen im ultravioletten Lichte Absorptionen ausüben können (Aconitin).

Bereits aus dem in vorigen Paragraphen hinsichtlich der Abscheidung der Alkaloide Gesagten geht hervor, wie verschiedenartig das Verhalten der freien Alkaloide *gegen Lösungsmittel* ist und wie vielfach man Gebrauch von dieser Eigenthümlichkeit machen kann, wenn es sich um eine Trennung mehrerer verschiedener Alkaloide handelt. Ich will hier hervorheben, dass auch dann noch, wenn mehrere dieser Stoffe gemeinschaftlich abgeschieden wären, eine solche Trennung möglich ist.

Sehr wichtig ist auch das Verhalten der aus Lösungen ihrer Salze durch stärkere basische Stoffe in Freiheit gesetzten Alkaloide gegen einen Ueberschuss der basischen Substanz. Manche Alkaloide, die in Wasser schwer löslich sind, werden anfangs durch stärkere Basen aus ihren Lösungen gefällt, um dann später durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels wieder gelöst zu werden. So fällen z. B. Kali- und Natronlauge das Morphin aus den Lösungen seiner Salze, lösen es aber, im Ueberschuss angewendet, wieder auf. Eine Anzahl von Alkaloiden wird aus den sauren Lösungen auch durch saure kohlensaure Alkalien gefällt (Narkotin etc.), andere bleiben bei Anwendung dieser Substanzen anfangs in Lösung (z. B. Strychnin), weil ein lösliches neutrales oder saures kohlensaures Salz entsteht. Meistens wird die Lösung des Carbonates durch längeres Erwärmen zersetzt, so dass sich dann das Alkaloid allmählig abscheidet. Janssens hat hierauf für Strychnin eine Nachweisungsmethode basirt.

Fresenius hat auf Grundlage des verschiedenen Verhaltens der einzelnen Alkaloide (und des Salicins) gegen Fällungsmittel einen systematischen Gang zur Auffindung derselben aufgestellt[1]).

Mehrfach ist man bemüht gewesen, andere physikalische Eigentümlichkeiten der Alkaloide für die Diagnose derselben zu verwerthen. So hat z. B. Bouchardat bereits vor Jahren auf das verschiedene Verhalten der Alkaloidlösungen gegen das *polarisirte Licht* aufmerksam gemacht (Annal. de Phys. et de Chim. 3. Sér. Tome 9, p. 213). Indessen müssen wir zugestehen, dass bei den kleinen Mengen dieser Gifte, welche wir meistens bei gerichtlich chemischen Untersuchungen zur Verfügung haben, es wohl schwer fallen dürfte, einen Weg zu finden, auf dem man aus der *Circularpolarisation* Vortheil ziehen könnte. Auch auf die spätere Arbeit über diesen Gegenstand von Buignet[2]) findet dies Anwendung. Mehr Erfolg darf man sich von der Untersuchung einzelner Alkaloidniederschläge im polarisirten Lichte versprechen, eine Ansicht, die ich mit Helwig theile. Auch das *Refractometer* könnte wohl noch mehr als bisher in Anwendung kommen.

Die *Fluorescenz* der Lösungen ist bei wenig Alkaloiden vorhanden, und hier nicht von allgemeinerer Bedeutung. Sie kann benutzt werden, um z. B. Chinin und Conchinin von Cinchonin zu unterscheiden. Sehr auffällig ist sie in den Lösungen von Hesse's Chlorogenin. Auch insofern ist sie beachtenswerth, als sie bei manchen Farbenreactionen mit beobachtet wird.

Recht gut lässt sich bei der Unterscheidung der einzelnen Gifte etc. der *Schmelzpunkt* derselben verwenden.

Helwig u. A. haben auch auf die *Sublimirbarkeit* vieler Alkaloide hingewiesen und die Formen des Sublimates beschrieben, auch die mikroskopischen Abbildungen einzelner Alkaloidverbindungen gegeben. Helwig macht über die Sublimirbarkeit folgender Alkaloide Mittheilungen. Sublimirt wurden von ihm Veratrin und Solanin, Morphin, Strychnin und Brucin, Atropin, Aconitin. Von den Sublimaten sind die der beiden ersteren von Anfang an krystallinisch, die von Morphin, Strychnin und Brucin körnig,

---

[1]) Vergl. Anleit. zur qualit. Analyse.
[2]) Journ. de Pharm. et de Chim. T. 20, p. 252.

die der letzten drei werden in Tropfenform erhalten. Durch Berührung mit Wasser werden die Sublimate von Morphin, Strychnin und Atropin krystallinisch, durch Berührung mit Aetzammoniak die des Morphins und Strychnins. Verdünnte Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure wandeln Morphin- und Strychninsublimat sofort, das Sublimat von Brucin, Atropin, Aconitin, Solanin, Digitalin nach einiger Zeit in krystallinische Salze um, verdünnte Chromsäurelösung dasjenige des Strychnins und Brucins (nach meinen Erfahrungen auch Narcein). Schon früher wurden Caffein, Theobromin, Cinchonin u. a. als sublimirbar erkannt[1]).

Es ist hier endlich auch noch auf die *Krystallisationsverhältnisse* der Alkaloide aufmerksam zu machen. Eine nicht geringe Menge derselben ist durch grosse Neigung zum Krystallisiren ausgezeichnet. Die Krystallform zeigt allerdings, je nach den Bedingungen, unter denen die Abscheidung des Alkaloides erfolgte, mitunter Verschiedenheiten; es influirt z. B. die Beschaffenheit des Lösungsmittels auf die Form etc. Gerade diese Erfahrungen tragen dazu bei, die Erkennung des einen oder anderen Alkaloides zu erleichtern, wofür wir in Folgendem Beispiele auffinden werden. Es ist das Verdienst Helwigs, auch auf diese Verhältnisse aufmerksam gemacht zu haben[2]).

§. **227.** Auch für **Glycoside**, von denen eine nicht geringe Zahl in diesem Abschnitte besprochen werden, dürfte es zweckmässig sein, einige Eigenthümlichkeiten anzugeben, durch welche sie als solche erkannt werden können.

Vor allem muss auf die Eigenschaft dieser Körper aufmerksam gemacht werden, sich unter Einfluss von Fermenten, Säuren oder Basen zu spalten, *so dass als eines der Spaltungsproducte Glycose, Isolducit etc. auftritt.* Diese Spaltung gelingt bei der Mehrzahl leicht, wenn sie nur eine Zeitlang bei Siedetemperatur mit sehr verdünnter Schwefelsäure (4—8 %) gekocht werden. Bei einigen ist concentrirtere Säure, auch Säure in alkoholischer Lösung anzuwenden, bei wenigen sind Alkalilösungen erforderlich.

Da die Körper grossentheils Zucker als Spaltungsproduct liefern, so vermögen sie bei gewissen Reactionen, z. B. der bekannten Pettenkofer'schen Gallensäurenprobe diesen zu ersetzen. Man wird die Rothfärbung mit gallensaurem Natron und Schwefelsäure deshalb namentlich bei manchen (nicht allen) *Glycosiden* gebrauchen dürfen, welche nicht mit Schwefelsäure allein rothe Färbung an-

---

[1]) Ich citire als besonders wichtig folgende Arbeiten: Guy im Pharmaceutical. Journ. u. Trans. V. 8, p. 718, V. 9, p. 10, p. 58, p. 106, p. 195, p. 370. — Waddington ibid. V. 9, p. 266 u. 409. — Stoddart ibid. p. 173. — Brady ibid. p. 234. — Ellwood ibid. V. 10, p. 152. — Sedgwick, Brit. Rev. V. 81, p. 262. Ueber die Sublimationstemperatur einiger hierhergehöriger Gifte vergl. Armstrong im Pharm. Journ. and Trans. Vol. 8, No. 409, p. 860.

[2]) Nachdem früher schon Hünefeld (Chem. d. Rechtspflege, Berlin 1823), Anderson (Pharm. Centralblatt f. 1848, p. 591), Taylor (On Poisons), Guy (Principles of forensic medicine), Briaud et Chaudé (Médicine legalé, Paris 1858), und Andere das mikroskopische Verhalten der Alkaloide und einzelner ihrer Verbindungen für die gerichtliche Chemie nutzbar zu machen versucht haben. Eine spätere sehr ausführliche Arbeit mit vielen Abbildungen verdanken wir Erhard, vergl. N. Jahrb. f. Pharm. Bd. 25, p. 129, p. 193, p. 283, Bd. 26, p. 9 u. p. 129.

nehmen. H. Brunner hat diese Reaction namentlich für Digitalin empfohlen, aber auch hinzugefügt, dass sie mit Amygdalin, Salicin, Phloridzin, Quercitrin, Aesculin, Glycyrrhizin, nicht aber mit Pikrotoxin, Colchicin, Atropin, Delphinin, Aconitin eintritt.

Auch das kann zur Erkennung mancher Glycoside dienen, dass sie mit α-Naphtol und SO^4H^2 erwärmt, roth- oder blauviolette Färbungen und mit Thymol und SO^4H^2 rothe Färbungen geben. Im Uebrigen sind die meisten hier besprochenen Glycoside krystallinisch. Ueber ihre Löslichkeitsverhältnisse lässt sich wenig Allgemeingiltiges aufstellen, es sei denn, dass wir den Umstand beachten wollen, dass die Mehrzahl der Glycoside in Aether schwerlöslich sind.

§. **228.** Hat man bei einer Untersuchung Alkaloide, Glycoside oder Bitterstoffe gefunden, so muss als **Corpus delicti** ein Theil derselben eingereicht werden.

Eine **quantitative Bestimmung** des abgeschiedenen Giftes, so wünschenswerth sie sein mag, muss für die meisten Fälle unterbleiben, weil das zu geringe Quantum dieselbe nicht gestattet, oder weil uns genaue Methoden für solche Bestimmungen meist noch fehlen. Dort, wo von einer quantitativen Bestimmung einigermaassen Erfolg zu erwarten ist, werde ich es andeuten und auch auf die Bestimmungsmethoden hinweisen. Ist man sicher, dass man bei der Abscheidung des Alkaloides einer gewogenen Menge des Objectes alle Fehlerquellen möglichst vermieden hat, so wird man natürlich annähernd die Menge des abgeschiedenen Alkaloides durch Wägung feststellen und das Resultat letzterer im Protokoll anmerken.

§. **229. Fäulnissalkaloide.** Mittelst der in §. 225 vorgeführten Methode kann man die hiehergehörigen Gifte oft recht rein gewinnen, es kommt indessen doch auch vor, dass Körper, welche wie Alkaloide reagiren und welche erst als Producte eines Fäulnissprocesses entstehen, Fehler bedingen.

Die Frage von den *Fäulnissalkaloiden*, *Leichenalkaloiden*, *Ptomainen* oder *Ptomatinen* ist eine so wichtige geworden, dass sich eine eingehende Besprechung dieser Stoffe vernothwendigt.

Dass durch Fäulniss amidische Stoffe gebildet werden, welche Gruppenreactionen der wichtigeren Alkaloide und selbst einige Specialreactionen derselben theilen, bedarf keines Beweises mehr [1]). Sind wir doch, dank der Untersuchungen von Selmi, Gautier, Nencki, Brieger, Pouchet, Marino-Zuco, Bocklisch, Finkler und Prior u. A., in der Lage, manche solcher durch Fäulniss aus dem Complex lecythin- oder eiweissartiger Verbindungen abgespaltenen Amide wie Cholin, Neurin, Neuridin, Collidin, Hydrocollidin, Parvolin, Isophenylaethylamin zu nennen. Wir können darüber nicht mehr im Zweifel sein, dass wir es mit einer grösseren Zahl solcher Producte zu thun haben, deren Natur je nach dem Material, welches in Fäulniss gelangt, nach der Zeit, welche seit Eintritt letzterer verfloss,

---

[1]) Vergl. Jahresb. d. Pharm. für 1874 (Jones, Felletár, Schwanert etc.).

den Nebenumständen wie Temperatur, Wassergehalt, leichtere oder weniger leichte Beschaffung von Luft etc. variirt. Namentlich hinsichtlich der Zeit liegt eine interessante Beobachtung Brieger's vor, derzufolge in Pepton, Fibrin, Casein, Gehirnsubstanz, Leber, Muskelfleisch gerade in der ersten Zeit ein alkaloidisch reagirender Körper, der in Aether und Amylalkohol löslich, in *Benzol* und *Chloroform* unlöslich ist, entsteht, welcher nach subcut. Anwendung Frösche und Kaninchen tödtet. Im weiteren Verlaufe der Fäulniss verschwindet dieses Produkt wieder. Maas und le Bon kamen zu der Ueberzeugung, dass die faulenden Flüssigkeiten um so giftiger, je frischer sie sind, was sich z. Th. vielleicht aus dem Umstand erklärt, dass zunächst reichlich Albumosen, Cholin und letzterem nahestehende Verb., wie das stark giftige Neurin, später mehr Diamine mit geringen toxischen Wirk. entstehen. Le Bon fügt hinzu, dass die Exhalationen faulender Substanzen umgekehrt mit der Dauer der Fäulniss an Giftigkeit zunehmen.

Angesichts dieser Thatsachen wird es klar, dass wir eine exacte Antwort auf die Frage, wann wir dessen sicher sind, dass bei unseren Untersuchungen keine Complicationen durch Fäulnissalkaloide eintreten, erst dann geben können, wenn wir alle die verschiedenen, im Verlaufe der Fäulniss von Körpertheilen, Nahrungsmitteln etc. entstehenden alkaloidartigen Substanzen kennen. Bis das erreicht ist, müssen wir uns mit *vorläufigen* Versuchen begnügen, bei denen wir Leichentheile und die wichtigeren Nahrungsmittel in ungleichen Zuständen der Zersetzung unserem Untersuchungsverfahren unterwerfen und die Resultate mit den Analysen von künstlichen Mischungen der wichtigeren Alkaloide mit Leichentheilen etc. vergleichen.

Eine solche Arbeit hat Graebener [1]) ausgeführt [2]).

---

[1]) „Beitr. zur Kenntniss der Ptomaine". Dissert. Dorpat 1882. (Lit. Angab. bis 1882). Siehe auch „Relazione delle esperienze, fatte nel laborat. spec. della Commissione delle R. Univ. di Roma sulle cosi delle Ptomaine in riguardo alle perizie tossicologiche". Roma 1885. Pharm. Ztschr. f. Russland. Jg. 1882.

[2]) Ber. d. d. ch. Ges., B. 14, p. 274 (H. Spica); Ch. Ctrbl., Jg. 1881, p. 472 (Brouardel und E. Bouthmy), Jg. 1882, p. 312 (Arm. Gautier), Jg. 1883, p. 712 u. Jg. 1884, p. 975 (H. Maas), Jg. 1884, p. 126 u. p. 791 (Gabriel Pouchet und Arnold); Union pharm., Jg. 1883, p. 216 (M. L. Garnier); Pharm. Centrh., Jg. 1883, p. 317 (Schlagdenhauffen u. Garnier); Ztschr. des allg. Oestr. Apoth.-Ver., B. 20, N. 9 (Beckurts); Americ. Journ. of Pharm., Jg. 1882, p. 222 (Power); Arch. für Pharm., Jg. 1883, p. 401, p. 435, p. 481, Jg. 1884, p. 520 (Arnold, Husemann); Compt. rend., T. 94, p. 1598 (Gautier u. Etard); Gaz. chimica, T. 12, p. 511, T. 13, p. 11 und Ztschr. f. anal. Chem., B. 23, p. 287 (Coppola); Ber. d. Oberh. Ges. für Natur- u. Heilkunde, Jg. 22, p. 339 (Gaethgens); Ztschr. f. physiol. Chemie, B. 7, H. 3 (Brieger); Repert. de Pharm. T. 10, p. 415 (le Bon); Journ. de Pharm. et de Chim., Ser. 5, T. 9, p. 251 — 1883 (Pouchet); Ber. d. d. ch. Ges., Jg. 1884, p. 2741 (Brieger), Jg. 1885, p. 86 (Bocklisch), p. 1923 (ders.), Jg. 1886, p. 2587 (Ladenburg); Ch. Ctrbl., Jg. 1886, p. 506 (Hilger und Tamba); Brieger „Ueber Ptomaine", Berlin 1885 u. A. Neuere Arbeiten sind in Kobert „Intoxicat.", p. 701 ff. nachzusehen.

Graebener hat Theile menschlicher Leichen, desgl. Blut, Hühnereier, Speisebreimischungen, Weingeist, in welchem anatomische Präparate aufbewahrt waren, untersucht und zwar nach längerer oder kürzerer Dauer der Fäulniss, theilweise nachdem diese bei ungehindertem Luftzutritt erfolgt, theilweise nachdem durch Einpacken in Sand etc. der Luftzutritt erschwert war. Das Resultat seiner Arbeiten war: „Es können bei Anwendung der in §. 225 beschr. Methode Fäulnissalkaloide isolirt werden, es ist aber, falls man nur die Verwendung des Amylalkohols auf das Minimum beschränkt, die Gefahr, mit einem etwa vorhandenen giftigen Pflanzenalkaloid soviel Fäulnissalkaloid zu isoliren, dass das letztere die Erkennung des ersteren unmöglich mache, geringer als da, wo man mit Aether ausschüttelt. Es dürfte möglich sein, darzuthun, dass, wenn nur für eine Pflanzenbase gute chemische Specialreactionen bekannt sind, auch wenn dieselbe in Gemeinschaft mit Fäulnissalkaloiden isolirt wurde, der Nachweis noch gelingen muss, und dass erst dort die sogenannten Ptomaine die Erkennung erschweren werden, wo es, wie z. B. beim Cinchonin, Cocain etc., an guten Specialreactionen fehlt.

Betrachten wir die mit verschiedenen Ausschüttelflüssigkeiten erhaltenen Resultate, so ergiebt sich, dass

Petroläther den sauren wässrigen Auszügen nichts entzieht, was mit Alkaloiden und den durch diese Flüssigkeit isolirbaren Bitterstoffen etc. verwechselt werden könnte, dass er auch aus den ammoniakalisch gemachten Auszügen selten deutlich *alkaloidisch reagirende* Substanzen aufnimmt, und desshalb mit Erfolg bei Isolirung sogenannter *flüchtiger Alkaloide* gebraucht wird. Bekannt ist, dass gerade mit am häufigsten Ptomaine bei forensischen Analysen zur Annahme verleitet haben, es liege ein flüchtiges Alkaloid — Coniin, Nicotin — vor, ebenso, dass Selmi gewisse Ptomaine als am leichtesten mit Coniin zu verwechseln bezeichnet.

Wurden die Petrolätherausschüttelungen aus faulenden Leichentheilen mit Salzsäure oder Salzsäureäther verdunstet, so hinterblieben wohl gelegentlich krystallinische Massen — Salzsäureverbindungen einfacher constituirter Amide —, vor einer Verwechselung mit Coniin, Nicotin etc. war man aber meistentheils durch die Form des Rückstandes, durch Fehlen alkaloidischer Reactionen und giftiger Wirkungen geschützt.

Benzol extrahirt zwar bereits aus *sauren* Auszügen von Leichentheilen nicht unbedeutende Mengen von Substanzen, welche sich mit Schwefelsäure bräunen, mit Jod trüben und welche Jodsäure und Ferricyankalium reduciren, es muss aber doch hier sogleich bemerkt werden, dass diese Substanzen fast niemals in der Menge oder Beschaffenheit isolirt werden, um mit ihnen mit Gold- und Platinchlorid, Kaliumquecksilberjodid, Pikrinsäure, kurz den empfindlichsten und wichtigsten Gruppenreagentien für Alkaloide Reactionen zu erlangen. Eine andere Frage ist, ob nicht die in Gemeinschaft mit Pflanzengiften isolirten Fäulnissstoffe die Specialreactionen ersterer stören. In Bezug hierauf lässt sich wohl für die aus ammoniakalischer Flüssigkeit ausgeschüttelten wahren *Alkaloide* sagen, dass für ihren Nachweis unter Beobachtung der früher bezeichneten Cautelen selten Störungen zu befürchten sind. Etwas anderes aber ist es mit den Substanzen, welche ich als aus *saurer* Lösung durch Benzol isolirbar bezeichnet habe. Unter ihnen gehört die Mehrzahl zu den *stickstofffreien Körpern*, bei welchen wir mit den Fällungsmitteln für Alkaloide nicht viel ausrichten können. Hier handelt es sich also vor Allem darum, ob die Färbungen, welche die isolirten Fäulnissproducte mit Schwefelsäure etc. geben, mit den Farbenreactionen der zu suchenden Gifte verwechselt werden, oder ob sie dieselben verdecken können. Hier muss doch für einzelne Fälle die Entscheidung der Frage weiteren Versuchen vorbehalten bleiben.

Aehnliches kann über das *Chloroform* als Ausschüttelflüssigkeit gesagt werden.

Amylalkohol hat, wie ich bereits bemerkte, von allen, in meinem Abscheidungsverfahren benutzten Lösungsmitteln das bedeutendste Aufnahme-

vermögen für Fäulnissalkaloide. Da aber von den wichtigeren Alkaloiden eigentlich nur Solanin und Morphin die Anwendung dieser Flüssigkeit nöthig machen, so ist der Fehler, welcher durch diesen Umstand für den Nachweis derselben erwächst, nicht allzuhoch anzuschlagen.

In Bezug auf das Solanin behalte ich mir vor, später das Nöthige anzugeben. Für den Nachweis des Morphins muss vor allen Dingen nochmals daran erinnert werden, dass Fäulnissalkaloide gegen Jodsäure und Ferricyankalium dem Morphin ähnlich reagiren, dass sie aber *nicht* in ähnlicher Weise gegen Eisenchlorid sich verhalten.

Hat man mit Amylalkohol ausgeschüttelt, so hüte man sich davor, Farbenreactionen und physiologische Versuche anzustellen, bevor die letzten Antheile des Amylalkohols verdunstet sind. Von den harzigen Massen, welche bei Verdunstung solcher Ausschüttelungen hinterbleiben, wird der Amylalkohol oft sehr fest gehalten, selbst nach Erwärmen auf 50—60°, welcher später bei Versuchen mit Fröhde's Reagens etc., auch bei physiologischen Versuchen, Fehler verursachen kann.

In Bezug auf die als *Erkennungsmittel* für Fäulnissalkaloide benutzten Reagentien spricht sich Graebener dahin aus, dass unter den Fällungsmitteln das *Jod* die erste Stelle einnimmt und zwar so, dass Jodjodwasserstoff meist noch etwas empfindlicher wie Jodjodkalium zu sein scheint. Da aber dieses Reagens ausser auf Pflanzen- und Fäulnissalkaloide auch auf manche andere Substanzen wirkt, so besteht sein Werth vorzugsweise darin, dass, wo es nicht fällt, weitere Versuche überflüssig werden. *Jodsäure*, aus welcher Jod reducirt wird, und die *Mischung von Ferricyankalium mit Eisenchlorid*, welche einen Niederschlag von Berlinerblau abscheiden[1]), auch *Phosphormolybdänsäure* + *Ammoniak* (Blaufärbung) zeigen durch ihre Reductionen gleichfalls schon kleine Mengen der Fäulnissalkaloide an, dass aber auch diese Reactionen den letzteren nicht allein zukommen, ist schon früher hervorgehoben worden. Mit dem von Trotarelli als Reagens für Ptomaine empfohlenen *Palladiumnitrat* + *Nitroprussidnatrium* hat Graebener mehrfach Versuche bei seinen Präparaten ausgeführt, stets aber mit negativem Erfolg. Auch das von Brouardel und Bouthmy empfohlene *Bromsilberpapier*, das mit Lösungen der Ptomaine beschrieben (Gänsefeder), im Dunklen getrocknet und dann mit Natriumthiosulfat gebadet und mit Wasser gewaschen, die durch Reduction hervorgerufenen Schriftzüge zeigen soll, kann wohl kaum als ausschlaggebend betrachtet werden. Auch andere stark reducirende Substanzen werden die Reaction geben. Ebenso ist es ja von dem durch Bettink und Diesel empfohlenen Reagens (2 Grm. Fe^2Cl^6, 2 cc. einproc. Salzsäure, 0,5 Grm. CrO^3 und Wasser zu 100 cc.) bekannt; dass es, der Salzsäurelösung mancher Ptomaine zugesetzt, nach fernerer Zugabe von Kaliumeisencyanid Berlinerblau entstehen lässt, aber dass Morphin ebenso reagirt. Wenn ferner Casali hervorhebt, dass Ptomaine meistens mit Gold- und Platinchlorid lösliche Doppelverbindungen bilden, so macht auch hier z. B. das Cadaverin eine Ausnahme. Ich bezweifle überhaupt, dass jemals ein wirkliches Universalreagens für Fäulnissalkaloide gefunden wird und dass, selbst wenn es gefunden würde, es nur auf diese wirken und deshalb praktisch verwendbar sein würde.

Mit *Kaliumquecksilberjodid*, *Gerbsäure*, *Platinchlorid* erhielt Graebener nur in Aether- und Amylalkoholausschüttelungen deutliche Niederschläge,

---

[1]) Die als Reagens für Morphin schon lange in Anwendung war und die auch gegen einige andere Pflanzenalkaloide ähnlich wie gegen Leichenalkaloid wirkt. Graebener beobachtete z. B. eine starke Bläuung auch mit Delphinoidin, Narcein, Brucin, Sabadillin, Schwarz eine solche mit Gelsemin, eine schwache mit Coniin, Kodein, kryst. Aconitin (ebenso wie Tanret), Narkotin. Mit Eserin, Hyoscyamin, Ergotinin sah Tanret dieselben eintreten. Auch Beckurts hat ähnliche Beobachtungen veröffentlicht.

mit *Pikrinsäure* nur in den seltensten Fällen auch in den Rückständen der Benzol- und Chloroformausschüttelungen gefaulter Massen. Etwas häufiger gaben diese mit *Goldchlorid* Niederschläge, welche in den Rückständen der Aether- und Amylalkoholausschüttelungen fast immer eintraten. Einige Male wurden diese Präcipitate schnell durch Reduction violett.

Conc. Schwefelsäure färbte die von Graebener ausgeschüttelten Fäulnissprodukte meistens braun, hie und da mit schwacher röthlicher Beimischung, niemals violett. Gleiches gilt von der *Mischung mit Schwefelsäure und mit Bichromat*, welche in der Regel braungrün oder rein grün wurde. *Schwefelsäure und Brom* färbten nur selten röthlich, meistens braun (zuweilen unter Trübung). *Schwefelsäure und Zucker* veranlassten mitunter in Amylalkoholausschüttelungen Rothfärbung. *Selenschwefelsäure* färbte beim Erwärmen mitunter die Rückstände der Amylalkoholausschüttelungen röthlichviolett, niemals geschah dies aber bei Anwendung von *Alkoholschwefelsäure*, welche demnach besondere Beachtung verdient, wenn es sich um die Frage handelt, ob Solanin abgeschieden sei. *Fröhde's Reagens* nahm nur mit einigen Rückständen von Amylalkohol und Aetherausschüttelungen blaue und nur einmal violette Färbung an; meistens wurde es braun oder grünbraun.

Giftige Wirkungen auf Frösche sind von Graebener nur einige Male bei den Leichenalkaloiden beobachtet, welche durch Amylalkohol ausgeschüttelt waren, nicht bei den mit Benzol, Chloroform oder Petroläther isolirten.

§. **230.** Später sind von Brouardel, Ogier und Minorci Beobachtungen mitgetheilt, welche Obiges bestätigen. Die genannten Autoren konnten gleichfalls durch Amylalkohol reichlich, durch Benzol und Chloroform weniger, kein festes Ptomain durch Petroläther isoliren, und auch sie fanden, dass namentlich aus saurer Lösung Benzol und Chloroform solche aufnahmen. Schon 2—4 Tage nach dem Tode sahen sie im menschlichen Cadaver solche Substanzen auftreten, reichlicher noch nach 8—20 Tagen, später weniger. Niemals gaben bei ihren Versuchen Ptomaine eine Reaction gegen Eisenchlorid wie Morphin. Mit Schwefelsäure und Bichromat erhielten sie nur einmal violette Farbenreaction; mit Schwefelsäure, Fröhde's Reagens, Vanadinschwefelsäure, Selenschwefelsäure beobachteten sie häufiger Färbungen, ähnlich den bei einzelnen Alkaloiden vorkommenden, aber sie rathen doch, die Bedeutung dieser Thatsachen nicht zu überschätzen, da *eine* Reaction nicht zum Nachweis eines Alkaloides genügt *und bei einem Ptomain selten die chemische und physiologische Reaction zusammen, selten alle chemischen Reactionen ähnlich wie bei einem Alkaloid ausfallen.* Ich darf wohl hinzufügen, *dass nicht immer das Verhalten des Fäulnissalkaloides gegen Lösungsmittel beim Ausschütteln mit demjenigen des Alkaloides übereinstimmt, dessen Reaction es uns vortäuscht.*

Dass die Reactionen mancher Alkaloide durch mitabgeschiedene Ptomaine gestört werden können, wird besonders hervorgehoben und gerathen, deshalb eine Reinigung der zuerst abgeschiedenen Gemenge vorzunehmen. Ich schliesse mich diesem letzteren an, möchte dabei aber noch auf eines aufmerksam machen. Offenbar wird jetzt die Bezeichnung „Ptomain“ von Gerichtschemikern nicht selten missbraucht, insofern als sie jede fremde Substanz, welche bei gerichtlich chemischen Untersuchungen mit und statt der organischen Gifte ab-

geschieden wird, so benennen. Das können aber doch sehr verschiedene Substanzen sein. Bei Untersuchung von Blut und blutreichen Organen können sich unter ihnen Haematin und andere unter unseren Händen entstandene Zersetzungsprodukte des Haemoglobins befinden, bei Magen- und Darminhalt etc. können Substanzen isolirt werden, welche den Peptonen nahestehen u. s. w. Gerade weil oft relativ grosse Mengen solcher Produkte uns bei unseren Analysen entgegentreten, so überschätzen wir gelegentlich die praktische Bedeutung. Die Arbeiten Brieger's und anderer Autoren, welche aus faulenden Medien die wirklichen Fäulnissalkaloide isolirten, ergeben, dass die Menge derselben meist ausserordentlich klein ist.

Was nun die Reinigung, welche wir mit von uns isolirten Alkaloiden vornehmen müssen, angeht, so darf wohl darauf hingewiesen werden, dass manche der Fäulnissalkaloide leicht oxydirbar erscheinen, so dass sie schon beim Verdunsten der Ausschüttelung zum Theil zersetzt, resp. in Produkte umgewandelt werden, welche in schwefelsäurehaltigem Wasser schwer löslich sind. Und solche Produkte bilden sich auch aus den von mir oben erwähnten Umsetzungsprodukten von Blut, Eiweisssubstanzen, Peptonen etc. So werden wir denn oft die Reinigung von organischen Giften soweit, dass ihre Reactionen erkannt werden können, durch ein- oder mehrmaliges Wiederlösen des Rückstandes der Ausschüttelung in säurehaltigem Wasser und wiederholte Ausschüttelungen erreichen. In anderen Fällen werden wir uns einer Reinigungsmethode bedienen können, welche Dannenberg zur Beseitigung eines im Biere beobachteten nichtgiftigen colchicinartigen — wahrscheinlich peptonartigen — Körpers, den Baumert, Liebermann u. A. auch in Leichen auffanden, anwandte und welche in §. 326 weiter besprochen werden soll.

Zur Trennung von Ptomainen und Alkaloiden haben Tamba und Hilger gerathen, Aetherauszüge der mit Gyps verdunsteten Ausschüttelrückstände darzustellen und diese mit ätherischer Lösung von Oxalsäure zu fällen. Die Oxalate vieler Alkaloide sollen niedergeschlagen werden, nicht aber diejenigen der Ptomaine. Wie aber Bocklisch hervorhebt, wird auch Cadaverin so präcipitirt.

Im Uebrigen behauptet Tamba, dass in Mischungen mit Ptomainen die Reactionen des Morphins mit Schwefelsäure plus Zucker- resp. Salpetersäure, die des Strychnins mit Schwefelsäure und Bichromat, die des Brucins mit Salpetersäure und mit Quecksilberlösung, die des Veratrins mit Schwefel- resp. Salzsäure, die Vitali'sche Reaction des Atropins, die des Colchicins mit Salpetersäure, des Kodeins mit Schwefelsäure resp. Schwefel- und Salpetersäure nicht gestört werden, während die Reactionen des Digitalins und Delphinoidins mit Schwefelsäure und Brom und die Langley'sche Probe auf Pikrotoxin Störungen erfahren.

Schon früher wurde bemerkt, dass in faulenden Mischungen in der Regel die Menge der abscheidbaren Ptomaine eine kleine ist. Für diejenigen, welche sich mit der Abscheidung derselben befassen wollen, verweise ich auf die Arbeiten Briegers [1]). Die von ihm vorzugsweise empfohlene

---

[1]) Unters. über Ptomain. Berlin 1886.

Abscheidungsmethode lässt das Object mit salzsäurehaltigem Wasser warm ausziehen, das Filtrat zur Syrupdicke eindampfen, mit Alkohol Eiweiss etc. fällen, dann das warme alkoholische Filtrat mit alkoh. Lösung von Bleiacetat ausfällen, aus der wiederum filtrirten Flüssigkeit mit H^2S das Blei beseitigen, endlich die Ptomaine mit alkoh. Lös. von Quecksilberchlorid ausfällen (resp. wenn dies unmöglich, nach Beseitigung des Hg, durch Präcipitation mittelst Phosphormolybdänsäure).

Das Wort Ptomain ist, wie gesagt, als eine Collectivbezeichnung benutzt. Wie verschieden aber die Stoffe sein können, für welche diese Bezeichnung mit Recht gebraucht worden ist, möge vorerst einmal folgende Zusammenstellung der Angaben verschiedener Autoren über die Uebereinstimmung der von ihnen studirten Ptomaine mit Alkaloiden hinsichtlich der chemischen Reactionen und physiologischen Wirkungen zeigen. Panum beschreibt sein Fäulnissalkaloid als dem Schlangengift und Curare ähnlich wirkend, ebenso Morrigia und Bastini das von ihnen isolirte. Jones und Dupré sprechen von einem solchen mit Reactionen[1]) wie Chinioidin, Zülzer und Sonnenschein von einem wie Atropin wirkenden, Rörsch und Fassbender von einem digitalinartig wirkenden. Ein von Marquardt beobachtetes „Septicin" reagirte coniinartig, und auch Otto, desgl. Liebermann, Brouardel und Bouthmy u. A. hatten ein ähnliches, übrigens unwirksames Ptomain isolirt. Auch was Schwanert als dem Propylamin, Hager dem Amylamin und Butylamin ähnliches Fäulnissgift beschreiben, schliesst sich hier an. Brouardel und Bouthmy sprechen auch von einem wie Veratrin reagirenden, aber nicht wie dieses wirkenden Ptomain, Brugnatelli und Zenoni von einem wie Strychnin wirkenden, Selmi fand das Leichengift aus den Resten der Wittwe Sonzona wie Morphium reagirend, das aus der Leiche des Generals Gibbone wie Delphinin reagirend, und auch er spricht von einem atropinartig wirkenden Ptomain. Von dem von Baumert u. A. beschriebenen, wie Colchicin reagirenden, Körper ist schon oben die Rede gewesen. *Es darf wohl nochmals darauf aufmerksam gemacht werden, dass bei keinem dieser Körper Wirkung und alle Reactionen und die Abscheidungsweise mit denen eines bekannten Pflanzengiftes zusammenfallen.* Bei Besprechung der einzelnen Pflanzengifte werde ich hierauf zurückkommen.

§. 231. **Besprechung der wichtigeren Ptomaine.** Es ist höchst erfreulich, dass in den letzten Jahren in dieses Chaos immer mehr Licht gebracht wurde. Namentlich Brieger hat den Weg betreten, der allein eine endliche Lösung der brennenden Frage in Aussicht stellt. Indem Brieger und seine Schüler, Anrep u. A. die Bedingungen der Entstehung der Ptomaine und namentlich die Betheiligung der Spaltpilze bei derselben studirten, die alkaloidischen Fäulnissprodukte, welche aus verschiedenen Nährböden erzielt werden, prüften und charakterisirten, haben sie das Material vorbereitet, dessen wir bedürfen, um die durch letztere bedingten Fehler unserer gerichtlichen Analysen genau beurtheilen, event. vermeiden zu können oder neue Methoden des Nachweises der organischen Gifte an ihre Seite zu stellen.

Durch die bisher ausgeführten Versuche sind in faulenden thierischen Organen, in Nahrungsmitteln etc. Repräsentanten verschiedener Klassen org. Substanzen aufgefunden worden. Von *amidischen* Körpern, die uns hier besonders interessiren, nenne ich folgende:

Bei der *Fleischfäulniss* hat Brieger erzielt das schwach wirkende *Cholin*[2]), wahrscheinlich hervorgegangen aus einem Zerfall von Lecithinen, dann durch weitere Umwandlung des Cholins das stark wirkende *Neurin*

---

[1]) Ich bitte hier auf die Ausdrücke „reagirend" und „wirkend" zu achten. Ersterer bezeichnet stets *nur* chemische, letzterer *nur* physiologische Uebereinstimmung.

[2]) Vergl. Boehm im Arch. f. Pharm. Jg. 1876, p. 413, ferner Pareau und Hofmann Niderl. Tijdschr. f. d. Pharm. Jg. 1894, Jan.

und *Muscarin*, dann später das indifferente *Neuridin* [1]). Aus *faulenden Cadavermassen* isolirte er ausser den genannten Körpern noch *Trimethylamin*, *Triäthylamin*, als später wie diese auftretende Produkte das nichtgiftige *Cadaverin* (Leichenconiin, nach Ladenburg Pentamethylendiamin), das angeblich dem Butylendiamin isomere *Putrescin* (Tetramethylendiamin, das Udransky auch bei Cystinurie beobachtete), das nichtgiftige *Saprin* ($C^5H^{16}N^2$), das stark giftige, sonst dem Cadaverin ähnliche *Mydalein*, vielleicht identisch mit Selmi's giftigem Ptomain, das nichtgiftige *Mydin* ($C^8H^{11}NO$), das giftige *Mydatoxin* ($C^6H^{13}NO^2$).

Bei der *Fibrinverdauung* erhielt Brieger ein, *Peptotoxin* genanntes, Ptomain; aus *faulem Blute* schieden Guareschi und Mosco eine Base = $C^{10}H^{14}N$ oder $C^{10}H^{15}N$ (Methylparvolin?) ab, die aus alkalischer Lösung in Chloroform überging. Bei der *Leimfäulniss* hat Nencki *Collidin* oder isomeres *Isophenyläthylamin* aufgefunden, während Brieger neben *Dimethylamin* Neuridin und Muscarin erhielt. Aus *faulem Käse* isolirte Letzterer ebenfalls Dimethylamin und Neuridin, Vaugham aber ein giftiges *Tyrotoxicon* [2]). *Giftige Miesmuscheln* ergaben bei Brieger's Untersuchung [3]) das curareartig wirkende *Mytilotoxin* ($C^6H^{15}NO^2$). Aus *Fischfleisch* isolirten Gautier und Etard *Hydrocollidin* und *Parvolin;* Brieger hat nach diesen Verbindungen vergeblich gesucht, er fand bisher nur ein giftiges *Isomeres des Aethylendiamins*, Muscarin, Neuridin, und das indifferente *Gadinin.* Bocklisch schied aus faulenden *Hechten* Methylamin, Diäthylamin, Cadaverin, Putrescin, aus *Barschen* Dimethyl- und Trimethylamin, Cadaverin, Neuridin, aus *Seedorschen* Methylamin, Cadaverin, Putrescin, aus faulenden *Häringen* Methyl- und Trimethylamin, Cadaverin, Putrescin, aus Häringslacke Methyl-, Di- und Trimethylamin und viel Cholin ab [4]). Aus *fauler Hefe*

---

[1]) Aus Pferdefleisch und -Leber erhielt Tamba 3 Basen, 1) eine curareartig wirkende, in Chloroform lösliche, 2) eine curareartig wirkende, nicotinartig reagirende, in Aether lösliche, 3) eine der vorigen ähnliche. Faules Gänsefleisch lieferte Brouardel und Bouthmy ein wie Atropin wirkendes, geschimmelter Schinken Roth ein wie Aconitin und ein wie Coniin reagirendes Ptomain. Leberwürste enthielten, schon frisch untersucht, Spuren einer Base, nach kurzem Faulen der Würste fand Tamba nur geringe Mengen eines flüchtigen leicht zersetzlichen Amides, nach 4 Monaten schied er die beiden ersterwähnten, auch aus Pferdefleisch erhaltenen Basen (1 u. 2) daraus ab. Boehm fand ein atropinartig wirkendes Wurst-Ptomain, in einem in Württemberg beobachteten Falle kam gleichfalls ein wie Belladonna wirkendes Wurstgift vor. Vergl. auch Chodunsky im Ch. Ctrbl. Jg. 1887, p. 119. Neuerdings sind zahlreiche Fälle bekannt geworden, bei denen dieses wie Atropin *wirkende* „Ptomatropin" (von Anrep) in faulem Fleisch, Fisch, Wurst etc. nachgewiesen wurde.

[2]) Chem. Ctrbl. n. F. Jg. 17, p. 70 und p. 405, siehe ferner Chem. Ctrbl. Jg. 1891, I, p. 554.

[3]) Vergl. auch Dufertre in d. Union pharm. Jg. 1887, p. 544. Chem. Ctrbl. Jg. 1891, I, p. 718 (Jourdain), Ph. Ctrh. Jg. 1888, p. 423.

[4]) Ber. d. d. ch. Ges. Jg. 18, p. 86 und p. 1922. Lieventhal gewann aus giftigem *Störfleisch* eine Base, welche mit Aether ausgeschüttelt werden konnte und wirkungslos war, daneben ein giftiges, durch Quecksilberchlorid fällbares Ptomain (Ph. Ztschr. f. Russl. Jg. 1886, p. 541 und Jg. 1887, N. 20 u. 21). Von Anrep hat gleichfalls 2 Ptomaine aus giftigem Störfleisch isolirt, deren eines durch Aether isolirbar, beim Eindampfen in Phosphorsäurelösung vorübergehend rosa wird und verlangsamend auf Respiration und Herzschlag wirkt und deren anderes, weniger stark wirkend, stark reducirend war und durch Amylalkohol ausgeschüttelt wurde. Siehe auch Arustanoff Ctrbl. f. Bacteriologie B. 10, p. 113 (1891). Man wolle hier auch noch bedenken, dass neben Vergiftungen durch in Fäulniss über-

gewann Brieger Dimethylamin und das aus dieser isolirte Sepsin hält er für ein Gemenge von Dimethylamin und Muscarin.

Bei den Versuchen, mit Spaltpilzen Reinculturen auszuführen, gaben eiterungserregende Bacterien in Bouillon- und Fleischculturen kein giftiges Ptomain (Brieger), Typhusbacillen das giftige Typhotoxin ($C^7H^{17}NO^2$) (ders.). Tetanuserregende Bacillen lieferten Rosenbach[1]) das giftige Tetanin ($C^{13}H^{30}N^2O^4$), Nicolaier daneben ein zweites Krampfgift = $C^5H^{11}N$. Finkler und Prior's Bacillen zerlegten Fleisch unter Bildung von Cadaverin und Ammoniak; wurde Vibrio Proteus mit Fäulnissbacterien combinirt, so entstand statt Cadaverin das giftige Methylguanidin[2]). In Peptonbouillon erzog Schweinitz durch Bacillen der Schweineseuche Cadaverin, ein Amid $C^{14}H^{32}N^2$ und eine ungiftige Albumose. Die Bacterien menschlicher Excremente bildeten in Gelatine Propylamin, Putrescin, Gadinin. Der Pilz aus giftigen Würsten bildete auf Blut Indol, Skatol, Leucin, auf Leber Cholin, Neuridin, Di- und Trimethylamin, auf Därmen ausser Cholin, Di- und Trimethylamin auch Diäthylamin, auf Fleischpepton auch noch Neuridin (Ehrenberg). Diese Versuche machen schon darauf aufmerksam, dass auch wohl im Verlaufe einzelner *Krankheiten im Körper Ptomaine und ihnen verwandte Basen entstehen können, ja dass vielleicht schon im normalen Verlauf des Stoffwechsels solche auch im menschlichen Körper sich bilden.* Gautier u. A. fanden im Speichel, in Excrementen, im Schlangengift den Ptomainen verwandte „*Leucomaine*". Aus dem Muskelsafte hat Gautier fünf Basen abgeschieden, von denen er vier als Xanthokreatinin, Crusokreatinin, Amphikreatinin, Pseudoxanthin benennt[3]). Ueber ein Gift im normalen Harn hat Bouchard berichtet[4]).

Von „Ptomainen", welche bei *pathol. Vorgängen* im Körper entstehen, nenne ich ausser dem Typhotoxin und Tetanin dasjenige der Tollwuth[5]), das Grippeptomain von Griffiths und Ladell[6]). Ueber ptomainartige Körper im Harn bei chron. Krankheiten vergl. auch Ewald u. Jacobsohn, sowie Albu[7]).

Dass in gewisser Beziehung auch die in höheren Pflanzen beobachteten *Toxalbumine* wie *Ricin*, *Abrin*[8]) u. A., ferner *Schlangen-* und *Spinnengift*,

---

gegangene Fische auch von solchen die Rede ist, *welche durch frische Organe von Fischen hervorgerufen sein sollen.* Als giftig wird z. B. bezeichnet der Rogen der Karbe, das Blutserum von Muraena- und Anguillaarten, ferner die Pricke (Petromyzon), dann Scorpaena- und Trachinus-Arten (giftige Stachel), Clupea venenosa, Pagrus aurantiacus, Platurus lineatus, Sophyraena, Caranx-, Synancia-, Diodon- und Tetrodon-Arten (das Gift der Tetrodon wird durch Hitze nicht zerstört. Pohl). S. auch Klimenko Ph. Ztschr. f. Russl. Jg. 1894, p. 389.

[1]) Ueber *Tetanin* und *Mytilotoxin* siehe Ch. Ctrbl. Jg. 1888, p. 1007 und 1105, Jg. 1889, I, p. 474; über *Typhotoxin* s. Blasi ib. II, p. 523. S. ferner Pharm. Centrh. Jg. 1889, No. 21—28.

[2]) Ber. d. d. ch. Ges. Jg. 19, p. 3119 u. Jg. 20, p. 1441. (Milzbrandbacillen wandeln Kreatin in Methylguanidin um).

[3]) Bullet. de la Soc. chim. de Paris. T. 48, p. 6 (1887).

[4]) Ch. Ctrbl. Jg. 1886, p. 409. Siehe auch ib. Jg. 1888, p. 1083. Siehe ferner ib. Jg. 1889, II, p. 149. Ueber giftige Ausscheidungen des Körpers siehe auch Ch. Ctrbl. Jg. 1888, p. 335 und Ch. Ctrbl. Jg. 1888, p. 1557, über ein für Katzen giftiges Ptomain, welches bei Bräune im Harn beobachtet wurde, vielleicht Propylglykocyamin Ch. Ctrbl. Jg. 1890, I, p. 689 (Griffiths).

[5]) C. u. A. Anrep Mitth. über d. 3. Vers. russ. Aerzte in St. Petersburg 1889, p. 131 und Ch. Ctrbl. Jg. 1890, I, p. 93.

[6]) Compt. rend. T. 117, p. 744 (1893).

[7]) Berl. kl. Wochenschr. Jg. 1893, No. 25—29 und ib. No. 8—11.

[8]) Vergl. Hellin „Der gift. Eiweisskörper Abrin", Diss. Dorpat 1891,

sich an die Ptomaine anschliessen, mag hier noch besonders hervorgehoben werden (vergl. §. 217).

Ueber die *Eigenschaften* der wichtigeren durch Fäulniss entstehenden Amide etc. werde ich später berichten (§. 346) [1].

§. **232.** Ausser der Möglichkeit, dass durch Fäulniss in Objecten der gerichtlichen chemischen Analyse alkaloidisch reagirende Stoffe sich bilden, ist aber auch die Möglichkeit einer **Umbildung von als Medicament gereichten Alkaloiden** *in Producte, welche in ihren Reactionen von der Muttersubstanz abweichen*, im Auge zu behalten.

Charakteristische Eigenschaften der wichtigeren alkaloidischen und amidischen Stoffe.

Die Strychnosalkaloide: Strychnin und Brucin. Unterscheidung derselben vom Gelsemin, den Quebracho- und Pereiroalkaloiden und dem Curarin.

§. **233. Allgemeines.** Strychnin und Brucin sind als wirksame Principien verschiedener Droguen aus der Familie der Strychneae und einzelner aus denselben dargestellter Präparate erkannt. Unter diesen sind vor Allem die Samen der *Strychnos nux vomica L.* zu nennen, bei denen der Gehalt an Strychnin und Brucin bis zu resp. 1,2 und 1,1 % beobachtet worden; ferner die *Rinde derselben Pflanze*, in der neben etwa 2,4 % Brucin nur kleine Mengen von Strychnin vorkommen, die Rinde der Strychnos ligustrina und verwandter, die gleichfalls fast nur Brucin enthalten, die *Samen der Strychnos Ignatii* Berg (1,4 % Alkaloid, zum grössten Theil Strychnin), das Holz der Strychnos colubrina L., die Wurzelrinde der *Strychnos Tieuté* Leschenault und das daraus angefertigte (japanische) Pfeilgift [2] (Upas Tieuté). Auch in anderen Pfeilgiften hat man Strychnin nachgewiesen [3]. Von pharmaceutischen Präparaten sind

---

Heidenschild „Wirk. d. Giftes der Brillen- und Klapperschlange“, Diss. Dorpat 1886, Feoktistow „Exp. Unters. über Schlangengift“, Diss. Dorpat 1888. Ueber Spinnengift vergl. Kobert Sitz.-Ber. d. Dorpater Naturf.-Ges. Jg. 1888, p. 362 u. 440 und „Intoxicat.“, p. 329 u. p. 335. Vergl. auch Koppel a. a. O., p. 49—66.

[1]) Auch eines in altem Mehl aufgefundenen alkaloidischen Körpers, welchen Balland (Ch. Ctrbl. Jg. 1885, p. 937) erwähnt, mag hier noch gedacht werden. Schon nach 1—1½ Jahren, reichlicher nach 2—3 Jahren, konnte er durch Aether extrahirt werden. Er soll KQJ fällen und auf KEC und Fe^2Cl^6 reagiren. Wichtig ist ferner das *Pellagracein* des faulenden Mais. Ueber Bacterien in Cerealien vergl. Apoth. Ztg. Jg. 1888, No. 83, über Alkaloide der alkoh. Gährung Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. Jg. 1882, No. 17.

[2]) Dem Mankopf einen Alkaloidgehalt von 60—62 % zuspricht. Wiener med. Wochenschr. Jg. 1862, Nr. 30 u. 31 (ibid. auch eine Vergiftung mit diesem Pfeilgifte).

[3]) So z. B. in der Akazga. Vergl. N. Repert. f. Pharm. Bd. 17, p. 367.

namentlich die Tinctura, das Extractum alkoholicum und aquosum nucum vomicarum zu nennen [1]). Neben dem *reinen Alkaloide* sind in der Medicin und als Gift gegen Ratten etc. angewendet und durch den Handel zugänglich, einzelne Salze, namentlich das *essigsaure, salpetersaure* und *schwefelsaure Strychnin.* Seiner Bitterkeit halber hat man versucht, das Strychnin dem Biere zuzusetzen.

Im Ganzen kommen nicht selten Vergiftungen mit dem Strychnin vor. Das schwach wirkende Brucin allein ist wohl noch nie in der Praxis, in der Absicht eine Vergiftung auszuführen, benutzt worden.

§. **234. Resorption etc.** Schon sehr kleine Dosen des Strychnins (bei Erwachsenen 0,03—0,1, bei Kindern 0,004 Grm.) reichen hin, um den Tod herbeizuführen, gleichgültig ob sie vom Darm aus wirken oder ob sie ins Unterhautzellgewebe oder ins Blut injicirt waren. Dass vom Magen und Darme aus ein sehr schneller Uebergang des Giftes anzunehmen ist, steht fest. Meine Erfahrung über diesen Gegenstand lässt aber vermuthen, dass der grössere Theil des Strychnins schnell dem Blute entzogen wird und nur allmählig wieder in die allgemeine Circulation gelange, um mit dem Harn aus dem Körper entfernt zu werden. Es lässt sich, wenigstens bei Hunden und Katzen, nicht immer dafür einstehen, dass man, wenn der Tod bald nach Darreichung des Giftes erfolgt, im Blute oder den blutreichen Organen (ausschliesslich der Leber) das Gift nachweisen könne. Bei mehrtägigem Gebrauch möglichst grosser nicht tödtlicher Dosen konnte man bei Hunden in den ersten Stunden oft kein Strychnin aus dem Harne wiedergewinnen, später aber fanden sich, auch wenn die Zufuhr sistirt worden, mehrere Tage lang nachweisbare Mengen. Menschen, denen Strychninnitrat in medicinalen Dosen gegeben war, hatten bei den von Rautenfeld ausgeführten Versuchen einmal schon eine Stunde nach Darreichung von 2 Milligrm. soviel Strychnin im Harn, dass damit chemische Reactionen erlangt wurden, aber es kam auch vor, dass nach 3 Milligrm. in den ersten drei Stunden nicht soviel Alkaloid durch den Harn abgeschieden wurde, dass damit physiol. Reactionen an Rana temporaria zu erlangen waren. Der in den folgenden 24 Stunden secernirte Harn lieferte reichlich Strychnin. Nach einmaliger Gabe von 3 Milligrm. blieb der Harn zweier Patienten 60 Stunden so strychninreich, dass das aus der letzten Tagesportion abgeschiedene Alkaloid noch bei Fröschen Tetanus bewirkte. Als zweimal täglich je 1 Milligrm. Strychnin — im Ganzen 6 Milligrm. — gereicht waren, blieb der Harn noch 30—36 Stunden strychninhaltig. Nach mehreren Dosen von 2—3 Milligrm. konnte im Harn selbst 5—6 Tage lang Strychnin dargethan werden. Wenn Plugge es für wahrscheinlich hält, dass Strychnin theilweise, im Körper zersetzt, vielleicht oxydirt werde,

---

[1]) Ueber den Gehalt dieser an Alkaloid vergl. meine „Werthbest. starkwirkender Droguen“ und Kordes „Vergl. d. wicht. narc. Extr.“ Diss. Dorpat 1888. Beckurts Ph. Ctrh. Jg. 1889, p. 574, Dieterich Helfenberger Annal. Jg. 1890, p. 29 u. A.

so hat sich bei den von Rautenfeld ausgeführten Versuchen darthun lassen, dass aus dem Harn von Menschen fast 50 % des in medicinalen Dosen gereichten Strychnins unverändert wieder isolirt werden können. Im Strychninharn sind auch Milchsäure, Eiweiss, Glycose nachgewiesen worden, In der Leber fand sich das Gift, auch wenn das Thier noch mehrere Tage hindurch nach der Darreichung gelebt hatte. Unsere Erfahrungen stimmen mit früher von Herapath, Husemann, von Wolff u. A. gewonnenen Resultaten überein. Wenn ich auch heute noch geneigt bin eine Localisation des Strychnins in der Leber anzunehmen, so will ich doch ausdrücklich anerkennen, dass mehrere Tage nach dem Tode ausgeführte Analysen der Leber hier nicht maassgebend sind, weil inzwischen durch Diffusion aus dem Magen Strychnin in diese u. a. Organe gelangt sein kann [1]). Dass man bei Strychninvergifteten im Muskelfleisch nur wenig des Giftes findet, ist mehrfach angegeben worden (conf. auch §. 12 Anm.). Für immun gegen Strychnin erklärt man den *Calao* (Buceros seu Rhiticeros plicatus) und Heckel behauptet, dass auch ein neucaledonischer Accipiter sehr widerstandsfähig gegen das Gift sei. In der Milch vergifteter Thiere ist Strychnin dargethan. Bei Untersuchung einzelner Theile des Centralnervensystemes hat Gay [2]) Strychnin nachgewiesen, z. B. in der pons Varolii, der medulla oblongata etc., und dort habe ich es später [3]) gleichfalls, sowohl bei Menschen wie bei Thieren, dargethan.

---

[1]) Vergl. hierüber Kratter in d. Vjschr. f. ger. Med. 3 F. B. 4 (1892) und Ipsen in d. Vjschr. f. ger. Med. 3 F. B. 8, p. 1 (1893), Allerton S. Cushman Trans. of the Acad. of sc. of St. Louis 1894.

[2]) Med. Centralbl. f. 1866.

[3]) Beitr. z. gerichtl. Chem. p. 185. — Vergl. auch Masing „Beitr. z. gerichtl. chem. Nachweis des Strychnins und Veratrins". Dissert. Dorpat 1868, ferner Pander „Beitr. z. gerichtl. chem. Nachweis des Brucins etc." Dissert. Dorpat 1871, Plugge Arch. f. Pharmac. B. 21, p. 621 (1883) und Bd. 23 (1885), p. 883. Kratter Wiener med. Wochenschr. Jg. 1882, N. 8, 9 u. 10, von Rautenfeld „Ueber die Ausscheidung des Strychnins". Diss. Dorpat 1884, Dragendorff Pharm. Ztschr. f. Russl. Jg. 1884. Wolff theilte 1887 in einer in Halle erschienenen Dissertation mehrere in Berlin untersuchte Fälle von Strychninvergiftung von Menschen mit, wo die Vertheilung des Giftes im Körper quantitativ ermittelt wurde; man fand in drei resp. als I, III, VI bezeichneten Fällen

I.	III.	VI.
477 Grm. Magen, Mageninh., Darm Oesophag. 0,68 Grm.	845 Gr. Magen, Mageninhalt, Duod., Oesoph. 0,084 Gr.	397 Gr. Oesoph. Magen, Darm u. Inh. 0,0215 Gr.
		319 Gr. Leber 0,0025 Gr.
568 Gr. Milz, Leber, Niere, Herz u. Blut 0,052 Gr.	940 Gr. Dünndarm und Inhalt 0,0312 Gr.	18,5 Gr. Milz, 45 Gr. Nieren } Spur
487 Gr. Niere allein Nichts	1500 Gr. Leber 0,0714 Gr.	39 Gr. Blut, 44 Gr. Herz, 62 Gr. Harn, 663 Gr. Hirn etc., 28 Gr. Rückenm., 58 Gr. Muskel } Nichts
620 Gr. Gehirn Spur	180 Gr. Niere 0,048 Gr.	
42 Gr. Rückenm. Nichts	106 Gr. Blut Spur	
(Der Tod war sehr schnell eingetreten).	145 Gr. Herz Spur	
	315 Gr. Hirn und Med. obl. Spur	
	13 Gr. Rückenm. Spur	
	280 Gr. Muskel Nichts	

Bei Strychninvergiftungen an Hunden und Katzen, bei denen der Tod nach etwa einer halben Stunde eintrat, konnten wir das Gift über die ganze obere Hälfte des Dünndarmes hinaus verfolgen.

Bei schnell tödtlich endender Vergiftung nach subcutaner Injection von essigsaurem Strychnin vermochten wir es in der Leber und im Blute mitunter nicht nachzuweisen. Dieses verdient um so mehr Beachtung, als, wie schon oben gesagt, Strychnin als Bestandtheil einzelner (asiatischer) Pfeilgifte gelten kann.

Unter den Symptomen, die nach Genuss grösserer Dosen von Strychnin eintreten, sprechen die tetanischen Krämpfe für erhöhte Reflexerregbarkeit des Nervensystems, die sich namentlich auf die Nerven der willkürlichen Muskeln erstreckt. Wirklich nachweisbare Veränderungen hat man nach dem Tode in diesen Partien nicht auffinden können, überhaupt sind ausser der Blutüberfüllung des Herzens, der grossen Gefässe, der Lungen, Hirnhäute und des Rückenmarks, sowie der schnell eintretenden Todtenstarre (die übrigens auch bei Cholerakranken etc. vorkommt) wenig Anhaltspunkte vorhanden, die bei der Section auf eine Vergiftung mit Strychnin deuten. Brucin wirkt im Ganzen dem Strychnin ähnlich, nur weit schwächer. Vergl. darüber Arbeiten von Abée, Falk und Reichert [1]).

§. **235.** Die **Abscheidung des Strychnins** kann sowohl nach der oben mitgetheilten *Stas'schen,* wie der *Erdmann-Uslar'schen Methode* erfolgen. Für die erstere ist beachtenswerth, dass Strychnin nicht sehr leicht löslich in Aether ist. Nach der in §. 225 von mir empfohlenen Methode konnten durch Benzol und besser noch Chlorof. (Aether-Chloroform) noch 0,00005 Grm. Strychnin aus 100 cc. Harn wieder erlangt werden; Petroläther löst weniger, doch ist er brauchbar, um bei der Abscheidung eine Anzahl anderer Alkaloide, die in Chloroform, Benzol, Amylalkohol und Aether löslich sind, auszuschliessen.

§. **236** **Eigenschaften.** Das **Strychnin** krystallisirt rhombisch. Es ist nach Pelletier [2]) in 6667 Th. kalten und 2500 kochenden Wassers löslich. In absolutem Alkohol fand Merck das Strychnin unlöslich; Weingeist von 0,936 sp. Gew. soll nach Merck in der Kälte 0,415 %, Weingeist von 0,863 sp. Gew. nach Wittstein in der Kälte 0,833 %, bei der Siedehitze 10 % lösen; Weingeist von 0,815 sp. Gew. löst bei gewöhnlicher Temperatur 0,936 %. Käuflicher Aether löst bei gewöhnlicher Temperatur 0,08 %, in absolutem ist es fast unlöslich; Amylalkohol löst bei gewöhnlicher Temperatur 0,55 %, Benzol 0,607 % seines Gewichtes. Chloroform soll nach Schlimpert 14,3 %, nach M. Pettenkofer 20 % aufnehmen. Die Lösungen in Alkohol bläuen gerötheten Lackmus. Schmelzp. = 268° (Löbisch).

Aus seinen Lösungen in säurehaltigem Wasser wird das Alkaloid durch Ammoniak, durch Kalihydrat, Natron etc. krystallinisch gefällt. Setzt man zu stark saurer Lösung kohlensaure oder doppeltkohlensaure Alkali-

---

[1]) Ueber den Einfluss des Brucins auf den thierischen Organismus. Dissert. Marburg 1864 und Ztschr. f. ger. Med. Jg. 1875, Nr. 2 und Reichert Ther. Monatsheft. Jg. 1893, p. 564.

[2]) Es ist, wenn nicht Besonderes gesagt wird, von dem *krystallisirten* Strychnin die Rede, wie dasselbe gewöhnlich vorliegt.

salze, so entsteht in der Kälte kein Niederschlag, in der Wärme fällt das Strychnin aus. Die Salze des Strychnins sind farblos, wenn die Säure keine besondere Farbe bedingt. Das *Nitrat* ist in ca. 80 Theilen kalten und 3 Theilen kochenden Wassers, das *Sulfat* in ca. 50 Theilen, das *Acetat* leichter löslich.

Ueber das Verhalten gegen *Gruppenreagentien* sei hier Folgendes gesagt: Conc. SO^4H^2 und NHO^3 lösen farblos. PM.[1]) fällt aus 1 cc. Lös. 0,00007 Grm., PW. 0,0000001, PA. 0,00002, KWJ. 0,0000002, KKJ 0,00001. Ferrocyankalium fällt aus Lös. 1:1000 farblose 4seit. Prismen, Ferricyankalium (1:250) grünlichgelben kryst. Niederschlag, den SO^4H^2 blau, violett und roth färbt. $HgCl^2$ und $HgCy^2$ fällen (1:500) weissen kryst. Niederschlag, der mit einer Lös. von KCr gelb wird (Morph. bleibt weiss), Rhodankalium fällt gleichfalls weiss kryst. (0,00002 Grm.), Nitroprussidnatrium lichtbraun kryst. (1:5000 nach Helwig), Kaliumperchlorat weiss kryst. (1:100), Fe^2Cl^6 braungelb kryst. aber in Lös. 1:100 nicht mehr. Iridkaliumchlorid (frische Lösung) giebt anfangs dunkelbraunen Niederschl., der beim Schütteln schwindet, dann aber später kryst. ausfällt (höchstens 1:500), Iridsesquichlorid-Chlorammonium und Rhodiumsesquichlorid-Chlorkalium geben weissen, beim Kochen löslichen Niederschl.

KQJ fällt bei 1:8000. Der Niederschlag, welchen $PtCl^4$ in Lösungen bis 1:1000 hervorbringt, ist gelbweiss, in Wasser und Aether kaum, in kochendem Alkohol schwerlöslich. Die Verbindung fällt aus der erkalteten alkoholischen Lösung in Schuppen, deren Aussehen an krystallisirtes Zinnsulfid erinnert. Der Niederschlag des $AuCl^3$ ist in Wasser und Aether schwer, leicht löslich in Alkohol; bei 1:10000 entsteht er noch. Er krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in gelborangen Krystallen. Der grüngelbe krystallinische Niederschlag durch P. tritt in einer Lösung ein, die in einem Tropfen $^1/_{20000}$ Grm. Strychnin enthält. Der Niederschlag mit *Gerbsäure* nach de Vrij und Burg bei $^1/_{25000}$ Grm.

JJK, zu einer wässrigen oder alkoholischen Lösung von salzsaurem Strychnin gesetzt, präcipitirt kermesfarben (0,0000012). Der Niederschlag ist in kochendem Weingeist löslich, die Lösung liefert beim Erkalten rothbraune säulenförmige Krystalle, welche optisch doppelbrechend sind. BrBrK. giebt gelblichen Niederschlag.

Eine Lösung von Strychnin in schwefelsäurehaltigem Wasser färbt sich, mit einer Lösung von $K^2Cr^2O^7$ (1:200) versetzt, gelb, indem schöne goldgelbe Krystallgruppen abgeschieden werden, die aus feinen nadelförmigen Krystallen (nicht Säulen) bestehen. Sehr schön tritt die Reaction auch beim Befeuchten von etwas sublimirtem oder durch Verdunstung seiner Lösung abgeschiedenem Strychnin ein (0,00002). Die Krystalle lösen sich in concentrirter Schwefelsäure blau.

Andere **Reactionen:**

1) Die *wichtigste Reaction* für Strychnin tritt ein, wenn kalt bereitete Lösung in conc. Schwefelsäure mit chromsaurem Kali zusammengebracht wird. Die blaue Färb. geht bald in violett und kirschroth über und schwindet später. Hat man grössere Mengen des Alkaloides, so kann man das Chromat in wässriger Lösung mit einem Glasstäbchen hinzubringen, sind geringe Mengen disponibel, so ist es vorzuziehen, ein kleines Bruckstück eines Krystalles in die SO^4H^2-

[1]) Für die wichtigeren Gruppenreagentien sollen in der Folge Abbreviaturen gebraucht werden. Es bedeutet PM. Phosphormolybdänsäure, PW. Phosphorwolframsäure, PA. Phosphorantimonsäure, KQJ. Kaliumquecksilberjodid, KWJ. Kaliumwismuthjodid, KKJ. Kaliumkadmiumjodid, KCr Kaliumbichromat, P. Pikrinsäure, T. Gerbsäure, JJK. Jodjodkalium, BrBrK. Brombromkalium. $PtCl^4$, $AuCl^3$, $HgCl^2$ bedürfen keiner weiteren Erklärung.

Lösung zu geben und von Zeit zu Zeit zu bewegen, wo dann blaue Streifen in der Flüssigkeit entstehen (0,000001 Grm.). Curarin reagirt ähnlich (§. 247).

Anstatt des chromsauren Kalis kann man auch rothes Blutlaugensalz, Bleisuperoxyd[1]), Mangansuperoxyd anwenden; auch Chlorsäure und Jodsäure, sowie deren Salze, ferner übermangansaures Kali lassen sich hiebei benutzen, haben aber kaum Vorzüge vor dem chromsauren Kali[2]). Grössere Mengen von Salpetersäure und Salzsäure beeinträchtigen die Reaction. Vorzüglich schön beobachtet man sie, wenn man den Alkaloidrückstand auf dem Uhrgläschen mit ganz verdünnter wässriger Lösung von zweifach chromsaurem Kali befeuchtet, nach einigen Minuten die Flüssigkeit wieder abtropfen lässt, resp. mit etwas Filtrirpapier aufsaugt und dann den Rückstand im Uhrschälchen mit concentrirter SO^4H^2 übergiesst (Otto). Der letzteren ziehe ich das Trihydrat ($SO^4H^2 + 2H^2O$) noch vor. Die Reaction verläuft mit ihr langsamer und fremde Stoffe, welche durch conc. Säure gefärbt werden, werden hier weniger störend. Flückiger räth eine Mischung von 1 Ctgr. Kaliumbichromat, 5 cc. Wasser und 8,15 cc. reinen Schwefelsäurehydrats (vergl. auch §. 226. 24) anzuwenden. Das Reagens kann auch zu einer Zonenreaction verwendet werden, wenn man es mit einer wässrigen Strychninlösung schichtet. Die Reaction mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat kann man auch mit phosphormolybdänsaurem Strychnin anstellen. Hat man Mangansuperoxyd benutzt, so sieht man allmählig eine dunkelzwiebelrothe Färbung eintreten, die bei langsamem Verdünnen mit 4—6 Vol. destillirten Wassers bleibt. Wird die Flüssigkeit mit Ammoniak fast neutralisirt, so tritt eine violettpurpurne Färbung hervor, um bei vollständigem Sättigen in Gelb überzugehen. Wird der Versuch mit Jodsäure angestellt, so sieht man sehr schnell rothe, später aber allmählig rothbraune Färbung eintreten, die lange Zeit beständig bleibt. Wird eine Auflösung von Strychnin in concentrirter Schwefelsäure in ein Platinschälchen gefüllt, welches man mit dem positiven Pol einer schwächeren galvanischen Batterie verbindet, und ein Platindraht in die Säure gebracht, der als negativer Pol derselben Batterie dient, so entsteht nach Letheby purpurrothe Färbung.

2) Die genannten Oxydationsmittel sind durch ein von Sonnenschein[3]) empfohlenes Reagens, das Ceroxyd, vermehrt worden. Bringt man dasselbe in die Lösung des Strychnins mit concentrirter Schwefelsäure (ich fand auch Trihydrat brauchbar), so tritt die blaue Färbung wie beim Kaliumbichromat ein, dieselbe ist aber beständiger; sie wandelt sich allmählig in kirschroth um und hält sich dann mehrere Tage unverändert (0,000001 Grm.). Das Gemenge von SO^4H^2 und Ceroxyd (resp. Oxyduloxyd) wird mit Morphin braunolivenfarbig und dann braun, Narkotin braunkirschroth und schliesslich kirschroth, Kodein olivengrün und braun, Veratrin röthlichbraun, Colchicin grün, dann schmutzigbraun, Anilin allmählig von den Rändern aus blau, Piperin dunkelbraun, fast schwarz gefärbt.

3) Bei der Reaction mit *Vanadinschwefelsäure* (§. 226. 21) erfolgen die Farbenübergänge von blau zu violett und roth, langsamer wie bei SO^4H^2 und Bichromat. Nach Abblassen der eigent-

---

[1]) Wird diese Substanz angewendet, so ist es vortheilhaft, der Schwefelsäure etwa 1 % concentrirte Salpetersäure zuzusetzen.

[2]) Wenzell (Vjschr. f. pr. Pharm. Jg. 20, p. 281) hält das Kaliumhypermanganat für empfindlicher.

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. B. 3, p. 633.

lichen Farbenreaction wird durch Zusatz von Wasser Rothfärbung erzielt werden (0,001 Milligrm.). Bei dem aus Leichentheilen etc. isolirten Strychnin erlangte von Rautenfeld die React. mitunter noch sicherer mit dem Reagens, welches mit Bihydrat angefertigt war. Vergl. §. 230 und §. 244.

Ueber Verhalten des Strychn. bei der Vitali'schen Reaction s. b. Atropin §. 274.

4) Mit wässriger Ueberjodsäurelösung erwärmt, wird Strychn. weinroth und liefert beim Verdunsten röthliche Nadeln.

5) Ueberschüssiges Chlorwasser fällt Strychnin weiss (0,000002 Grm.).

6) Bloxam lässt Strychnin in einigen Tropfen Salpetersäure lösen und mässig erwärmen, darauf eine geringe Menge Kaliumchlorat zusetzen. Strychnin soll schöne scharlachrothe Färbung erzeugen. Zusatz von 1—2 Tropfen Ammoniak soll bräunliches Präcipitat bilden, welches nach dem Austrocknen und Wiederlösen in Wasser grüne Lösung giebt, mit Kalilauge orange, mit Salpetersäure wieder grün wird.

7) Bromwasser fällt Strychnin bekanntlich, wenn es in grösserer Menge angewendet wurde, gelb; setzt man es nach Bloxam zu Strychninlösungen tropfenweise hinzu und erwärmt jedesmal, so entsteht violette Färbung. Brucin wird mit wenig Bromwasser schon in der Kälte violett gefärbt, mit mehr gelb gefällt.

8) An die Stelle dieser Reaction liess Bloxam später seine „Euchlorinreaction" treten. Schwache Lösung von Kaliumchromat soll mit soviel conc. Salzsäure versetzt werden, dass sie hellgelb wird, dann noch mit Wasser bis zu blassgelber Färbung verdünnt werden. Bei successivem Zusatz und jedesmaligem Erhitzen soll Strychnin schön rothe Färbung geben, die durch Ueberschuss gebleicht, durch Erwärmen wieder hergestellt wird. Ammoniakzusatz soll gelb machen. Brucin wird mit dem Reagens schon in der Kälte violett, bei Ueberschuss gebleicht, dann in der Wärme wieder violett, mit Ammoniak grün. Ueber das Verhalten von Narkotin, Chinin und Morphin gegen dieses Reagens vergl. Chem. News Jg. 1887.

Die *spectroskopischen* Eigenthümlichkeiten, welche bei diesen Reactionen des Strychnins bemerkt werden, sind von Brasche und Hock[1]) untersucht, Brasche fand, dass bei den Färbungen mit $H^2SO^4 + KCr$, Mandelins Reagens etc. ziemlich gleiche Absorpt. beoachtet werden, dass sie aber am besten mit letzterem ausgeführt werden, weil die Farbenübergänge einander so langsamer folgen. Er beobachtete in der blauvioletten Mischung ein Band zwischen 610 oder 596—548 μ, das in dem Maasse als die rothviolette Färbung eintrat, sich nach Grün verschob, bei 524—509 μ constant wurde und endlich bei der orange Mischung von 524—478 μ reichte.

Mit CrO^3 erhielt er die beste React., wenn er erst in reiner SO^4H^2 Str. löste, dann aber Flückigers Reagens (§. 226 No. 24) hinzufügte. Bei der Reaction Bloxams (8) beobachtete Brasche Absorption in grün, ebenso falls er Str. in conc. HCl löste und etwas NHO^3 hinzufügte (rothe Färb.).

[1]) A. a. O. u. Hock „Werth des Spectroskopes", Diss. Berlin 1882, p. 3.

Ueber die Möglichkeit einer Verwechselung mit *Anilin* ist in §. 356 nachzulesen. *Methyl-* und *Aethylstrychnin*, die in der Wirkung mit der Muttersubstanz *nicht* übereinstimmen, theilen die Hauptreaction derselben so, dass selbst spectroskopisch kein Unterschied erkennbar. Man bedarf zur Unterscheidung des physiologischen Versuches [1]).

Nicht zu grosse Mengen von Stärkmehl oder Dextrin, ferner von Brechweinstein, Weinsäure, Weinstein [2]) etc. verdecken die Reaction des Strychn. gegen SO^4H^2 u. $K^2Cr^2O^7$ nicht. Dagegen soll Zucker dieselbe bald unsicher machen. Für uns haben diese Verhältnisse wenig Bedeutung, da, wenn wir das Alkaloid nach dem Stas'schen oder meinem Verfahren etc. abgeschieden haben, alle solche Stoffe entfernt worden sind und wir, wo z. B. Pulver, Medicamente etc. vorlägen, in denen diese Stoffe vorhanden wären, nach den mitgetheilten Methoden leicht das Strychnin isoliren können.

In *Gemischen mit Santonin* (1 : 30) lässt sich das Strychnin leicht nachweisen. 1 Centigrm. Gemisch mit 0,00032 Grm. Strychn. gab (a. a. O.) noch genügende Reactionen.

Wichtiger ist es wenn andere Alkaloide z. B. *Brucin neben Strychnin* isolirt sind, z. B. wenn eine Vergiftung mit einer beide Alkaloide enthaltenden Drogue ausgeführt worden. Sehr grosse Mengen von Brucin machen die Reaction kleiner Mengen Strychnin undeutlich. Indessen ist doch zuzugeben, dass Gemische der Alkaloide, wie man sie aus den nuces vomicae, den Ignatiusbohnen und den pharm. Präparaten dieser Droguen abscheidet, nicht soviel Brucin enthalten, dass dieses Störungen veranlassen könnte. Höchstens fällt die Färbung mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali sogleich etwas mehr röthlich aus. In §. 241 kommen wir auf diese Frage zurück.

Auch in Gemengen mit *Chinin* und *Cinchonin* wird die Reaction des Strychnins wenig gestört [3]). Es konnten noch deutlich 0,000025 Grm. schwefelsaures Strychnin in der 20fachen Menge schwefelsauren Chinins erkannt werden und in einem Gemenge mit dem 33fachen Gewichte *Caffein* konnte eine geringe aber deutliche Strychninreaction noch bei 0,00004 Grm. Strychninsulfat wahrgenommen werden. Ueber Nachweis des Strychnins neben Emetin siehe §. 259. Auch Veratrin beeinträchtigt diese Reaction des Strychnins nicht, besonders wenn man sie mit Schwefelsäuretrihydrat ausführt.

Beachtenswerth ist das gemeinschaftliche Vorkommen von *Morphium und Strychnin*, namentlich da ersteres als Antidot bei Strychninvergiftungen angewendet wird. Wenn Worsley [4]) nachgewiesen, dass die Strychninreaction durch Morphin beeinflusst werde, so hat doch andererseits Reese [5]) dargethan, dass eine empfindliche Störung erst bei grösserem Gehalt an Morphin eintritt. Reese konnte in einem Gemische von 1 Theil Strychnin

---

[1]) Beide Derivate gehen aus ammoniakalischer Solution noch schwerer in Petroleumäther über wie Strychnin. Im Verhalten gegen Benzol, Chloroform, Amylalkohol gleichen sie dem Strychnin. Vergl. auch Faure „Pharmacol. Stud. über schwefels. Methylstrychnin“, Dorpat 1880.

[2]) Vergl. hierüber übrigens Brieger im Jahrbuch f. pr. Pharm. Bd. 20, p. 87, Erdmann u. Marchand im Journal f. p. Chem. Bd. 31, p. 374, Vogel in Buchner's Repert. Bd. 2, p. 560, Gorup Besanez im Handwörterbuch f. die Chem. (2) Bd. 1, p. 468 u. Hagen in den Annal. f. Chem. u. Pharm. Bd. 103, p. 159.

[3]) Vogel a. a. O., Brieger a. a. O. Letzterer spricht von Störungen, Ersterer will dieselben dadurch vermeiden, dass er zuerst die Alkaloide in Schwefelsäure völlig löst, was immer zu empfehlen ist.

[4]) Canstatt's Jahresbericht f. Pharm. Bd. 20, p. 145 u. B. 21, p. 151.

[5]) Pharm. Ztschr. f. Russl. Jg. 1, p. 277. Vergl. auch Архивъ судебной мед. Jg. 1.

mit 1 Theil Morphin noch $^1/_{50000}$ Grm.; bei Mischungen von 1:2—$^1/_{30000}$ Grm.; von 1:3—$^1/_{150000}$ Grm.; von 1:4—$^1/_{10000}$ Grm.; 1:5—$^1/_{8000}$ Grm.; 1:10—$^1/_{1000}$ Grm.; 1:20—$^1/_{500}$ Grm. nachweisen. Diese Zahlen lassen die Empfindlichkeit noch zu gering erscheinen. In einem Gemische von 1:10 der schwefelsauren Alkaloide konnte G. P. Masing noch von 0,0002 Grm. schwefelsauren Strychnins die Reaction erlangen. Auch diese beiden Alkaloide sind leicht von einander zu trennen. Vergl. auch §. 236, 2.

Ueber ein *strychninartiges Ptomain* siehe §. 230. In Ergänzung des dort Gesagten bemerke ich, dass neuerdings mehrfach solche „*Leichenstrychnine*" in der Lit. besprochen worden sind, dass man es aber sicher mit verschiedenen chemischen Substanzen dabei zu thun hatte. Das am besten beschriebene Präparat Amthors [1]), welches in 2 ca. 8 Tage alten Leichen beobachtet wurde, wurde nach Stas-Otto durch Aether und Amylalkohol erhalten. Es war amorph, gab kryst. Salze mit HCl u. A., reagirte alkalisch, war nur schwach bitter und verursachte keinen Tetanus. Es gab mit KCr rothbraunen *amorphen* Niederschlag, der mit SO^4H^2 stahlblaue in röthlich übergehende Färb. annahm, gab aber mit SO^4H^2 u. KCr gleich grüne Mischung. Seine Niederschläge mit P, T, Rhodankalium, Ferricyankalium PM., PW. waren amorph, der mit $PtCl^4$ nur theilweise kryst. Mit Chlorwasser gab es weissen, in NH^3 löslichen Niederschlag, durch NHO^3 wurde es *schmutzigroth* und gelb, nach Behandlung mit NHO^3 (conf. Atropin) mit alkohol. Kalilauge *rosa und dann orange*.

Ein anderes Ptomain soll, wie gesagt, tetanische Wirkungen besessen, aber nicht die React. des Str. getheilt haben. Aber auch von einem tetanisch wirkenden und dem Str. in einzelnen Reactionen gleichenden Ptomain war die Rede [2]).

§. **237.** Nicht unterlassen sollte man, wo man Strychnin aufgefunden hat, eine kleine Menge desselben zu einem **physiologischen Versuche** an einem Frosche zu opfern. Es bedarf nach Pickford [3]) nur der subcutanen Application von 0,00006 Grm., um heftige tetanische Krämpfe hervorzurufen. Eine solche Controlle *darf* nie unterbleiben, wenn irgendwie die Vermuthung vorhanden, dass etwa Methyl- oder Aethylstrychnin, Gelsemin, Quebrachin oder Geissospermin vorliegen könnten [4]). Auf die Pupille eines höher organisirten Thieres gebracht, wirkt weder Strychnin noch Brucin erweiternd, dagegen sieht man bei innerlicher Anwendung des Strychnins Dilatation der Pupille eintreten.

§. **238. Haltbarkeit.** Das Strychnin ist ein der am *meisten widerstandsfähigen* Alkaloide, die wir kennen. Bei der alkoholischen Gährung wird es nicht zersetzt. Macadam will es aus den Ueber-

---

[1]) Ber. d. 6. Versamml. bayer. Vertreter d. angew. Chem. 1887, p. 59.

[2]) Baumert „Lehrb. d. ger. Chem." 1889, p. 353.

[3]) Siehe auch Falk in Vjschr. f. ger. Med. Jg. 1874 und Rautenfeld, welcher nachwies, dass die Rana esculenta und temporaria sehr ungleiche Widerstandsfähigkeit gegen Strychnin besitzen. Wo es irgend möglich, sollte man phys. Versuche zum Nachweis des Strychnins mit R. esculenta machen.

[4]) Ueber die physiologische Wirkung des *Methylstrychnins* ist auch einzusehen Schroff im Wochenblatt der Wiener Aerzte. Jg. 1867 und Brown und Fraser im Journ. f. Anat. u. Phys. II (1868), p. 284. Ibid. über *Methylderivate des Brucins, Morphins, Kodeins, Nicotins*. Vergl. auch Compt. rend. 1868 und Faure „Pharmacolog. Studien über schwefelsaures Methylstrychnin". Dissert. Dorpat 1880.

bleibseln vergifteter Thiere noch nach 3 Jahren abgeschieden haben. Auch Cloëtta, ferner Erdmann und Uslar, Riecker, Heintz, Wolff, Ipsen und Noyes haben sich, ebenso wie ich, von der grossen Beständigkeit dieses Alkaloides überzeugt [1]).

Sollte es einmal gelingen, aus einem Untersuchungsobjecte eines der gewöhnlicheren Salze (Acetat, Nitrat, Sulfat) des Strychnins abzuscheiden, so ist für diese beachtenswerth, dass sie leichter löslich in Wasser sind als das reine Alkaloid, dass sie im Uebrigen aber die genannten Reactionen des Alkaloides zeigen.

§. **239.** Es liegt uns zunächst im **Gelsemin** ein Alkaloid vor, welches mit der von Nordamerika aus empfohlenen Wurzel des Gelsemium sempervirens Act. s. G. nitidum Mich. jetzt häufiger als Medicament angewendet wird und mit welchem mehrmals Vergiftungen beobachtet worden sind, deren Nachweis z. Th. auf ähnlichen Methoden und Reactionen beruht wie der des Strychnins. Gelsemin verhält sich gegen SO^4H^2 und $K^2Cr^2O^7$ (resp. Ceroxyd) dem Strychnin so ähnlich, dass man den Nachweis des letzteren mitunter nicht als gelungen bezeichnen könnte, wenn man ihn allein auf diese Art der Isolirung und diese Reactionen basiren wollte. Aus diesem Grunde liess ich durch Dr. E. Schwarz [2]) die Unterscheidung der Gelsemin- und Strychninvergiftung zum Gegenstand einer Untersuchung machen, welche folgende Resultate ergab:

1. Gelsemin wird, wie Strychnin, aus sauren Lösungen durch Petroläther, Benzol und Chloroform nicht, wohl aber aus ammoniakalisch gemachten Lösungen durch diese Flüssigkeiten ausgeschüttelt.

2. Das in Wasser schwer, in Alkohol, Aether, Chloroform leicht lösliche, stark alkalisch reagirende Gelsemin [3]), welches bisher beim Ausschütteln noch nicht krystallinisch erhalten wurde, giebt eine in Wasser und Alkohol schwerlösliche Verb. mit HCl. Es schmilzt bei 154° und löst sich in conc. SO^4H^2 gelb- bis braunroth (Strychnin farblos). Es färbt sich nach Mischung mit dicker Zuckerlösung und SO^4H^2 roth (Strychnin nicht), beim Erwärmen mit Perchlorsäure gelb (Strychnin rothbraun), es trübt sich aber mit Chlorwasser (noch bei 1000facher Verdünnung) wie Strychnin.

3. Gelsemin färbt sich, *nachdem* es völlig in conc. SO^4H^2 gelöst worden, mit Kaliumbichromat kirschroth bis violett (Strychnin erst blau, dann violett und roth), mit Ceroxyd rosakirschroth. Befeuchtet man aber nur das auf dem Uhrgläschen fest haftende Gelsemin mit Schwefelsäure, so reagirt es gegen Bichromat und Ceroxyd wie Strychnin. Lässt man Schwefelsäuretrihydrat und Bichromat auf Gelsemin wirken, so wird die Mischung *grün* bis *blaugrün* (Strychnin hellroth). Aehnlich wirken Schwefelsäuretrihydrat in Combination mit Ceroxyd oder Mangan- oder Bleisuperoxyd. Siehe auch §. 241. Vanadinschwefelsäure färbt purpurn bis rothviolett. Im Spectr.

---

[1]) Vergl. Arch. f. path. Anat. Jg. 1879 und die früher citirte Arbeit Ibsens.

[2]) „Der forens. chem. Nachw. des Gelsemins". Diss. Dorpat 1882. Vergl. auch Dragendorff Ph. Ztschr. f. Russl. Jg. 1882. Vergift. mit Gelsemin siehe Raimondi in Saluto Jg. 1885, p. 37 u. 86.

[3]) Nach Merck ist Gelsemin kryst. zu erhalten, nach Thomson und W. C. Schmidt soll es aus 2 Alkaloiden gemengt sein, von denen das eigentl. Gelsemin aus Lös. durch HCl gefällt wird. Cushny spricht von einem Gelsemin, dessen HCl Verb. in Aether leichter lösl. sei. Letzteres wirke stärker (auch pupillenerweiternd).

letzterer Mischung sah Brasche Absorpt. in Grün (528—493), mit Bihydrat wurde die Mischung zuletzt blaugrün und liess dann eine Absorpt. in Violett bis 442 erkennen.

4. Mit den gewöhnlichen Fällungsmitteln wird Gelsemin noch bei grosser Verdünnung präcipitirt. JJK, BrBrK, PM, PW, KQJ, KWJ geben noch mit Lösungen von 0,00025 Grm. in 1 cc. saurem Wasser Niederschläge, die meisten übrigen Fällungsmittel bei 0,0005 Grm. in 1 cc., $AuCl^3$, $HgCl^2$ und P. bei 0,001 Grm. in 1 cc. Gelsemin scheidet aus Mischungen von Ferricyankalium und Eisenchlorid Berlinerblau ab.

5. Bei Fröschen lähmt Gelsemin zuerst die centralen sensiblen und dann die motorischen Ganglien, ohne Tetanus zu erzeugen; bei Warmblütern ist die Reihenfolge der Symptome umgekehrt. 0,5 Milligrm. bewirken bereits bei rana temporaria in $1^1/_2$ Stunden Respirationslähmung, aber 1 Milligrm. noch keine Herzlähmung.

6. Bei Vergiftungen mit Gelsemiumwurzeln oder deren Präparaten beachte man, dass diese die dem Aesculin fast in allen Eigenschaften gleiche **Gelseminsäure** enthalten, welche aus *saurer* Lösung leicht in Chloroform übergeht und an der starken Fluorescenz in Blau ihrer mit wenig Kali versetzten Wasserlösung (bei Gegenwart von etwas Aesculetin wird die Lösung mit Alkali zugleich gelb), an der Grünfärbung ihrer Wasserlösung nach Zusatz von Eisenchlorid, der Rothfärbung mit Chlorwasser und der Rothfärbung nach Behandlung der Lösung in Salpetersäure von 1,2 sp. Gew. mit übersch. Kalilösung erkannt wird. Gelseminsäure, welche auch in der rothen Manaca vorkommt, passirt unverändert den Körper von Fröschen, ebenso wie das bei Aesculin der Fall ist.

Bei Thieren, welche mit Gelsemium sempervirens vergiftet waren, wurde im Harn Gelseminsäure und einige Male Gelsemin, mitunter aber auch ein anderer alkaloidischer Körper aufgefunden. Im Erbrochenen, Magen- und Darminhalte wurden meistens grössere Mengen des Gelsemins und der Gelseminsäure nachgewiesen, im Blute, in der Leber und anderen Organen mitunter nur Spuren des Gelsemins. Die Gelseminsäure scheint, ebenso wie das Aesculin, bei Katzen und Fröschen nicht giftig zu wirken.

§. **240.** Das **Brucin** (Caniramin) kann ebenso wie das Strychnin nach der von Stas und der von mir gegebenen Methode mittelst Petroleumäther [1]), Chloroform und Benzol aus ammoniakal. Flüssigkeiten (durch Chlorof. spurweise auch aus sauren) abgetrennt werden. Es unterscheidet sich von Strychnin durch folgende Eigenthümlichkeiten.

Es krystallisirt aus verd. Weingeist in schiefen vierseitigen verwitternden Säulen mit 18,5 % Krystallwasser. Aus Benzol, absolutem Alkohol und Amylalkohol scheidet sich beim Verdunsten das Brucin meistens amorph ab, aus Chloroform krystallinisch. Vorsichtig erhitzt, sublimirt es. Das gewöhnliche Brucin ist in 850 Theilen kalten und 500 Theilen kochenden Wassers löslich (Pelletier und Caventou-Abl fanden es in 768 Theilen Wasser von 18,75° löslich). Das krystallisirte Alkaloid ist nach Duflos in 320 kaltem und 150 Theilen kochendem Wasser löslich. Sowohl absoluter Alkohol als Weingeist von 0,936 sp. Gew. lösen nach Merck Brucin leicht [2]); (absoluter Aether nimmt nach Merck nicht auf; Benzol löst 1,66 %, Chloroform nach Schlimpert 14,44 %) Amylalkohol löst ebenfalls leicht. Wasserfreies Br. schmilzt bei 178°.

---

[1]) Petroleumäther löst schwer, mitunter, wenn nur Spuren vorhanden, versagt er den Dienst. Deshalb ist Benzol vorzuziehen.

[2]) Cap und Garrot sagen, dass Weingeist (Stärke nicht angegeben) 66 % aufnehme.

Aus den meist leichtlöslichen Salzen machen Kali und Natronhydrat, kohlensaures Kali und Natron, Magnesia und Ammoniak das Brucin frei. Aus concentrirter Lösung scheidet es sich anfangs meistens amorph ab, wird aber bald krystallinisch. Wird zu kalter concentrirter Lösung eines Brucinsalzes so viel Ammoniak gegeben, dass die Säure gesättigt wird, so scheidet sich Brucin ungelöst ab, bei Ueberschuss von Ammoniak bleibt es oft gelöst. Erhitzt man letztere Lösung, so scheidet sich Brucin in öligen Tropfen ab, die bald krystallinisch werden. Lässt man die ammoniakalische Brucinlösung längere Zeit kalt stehen, so erfolgt Abscheidung von krystallinischem Brucin. — Setzt man zu kalter stark saurer Brucinlösung saures kohlensaures Natron bis zur alkalischen Reaction, so wird Bruc. durch die Kohlensäure in Lösung erhalten. In der Wärme scheidet die Lösung allmählig Brucin in perlglänzenden Krystallen ab.

§. **241. Reactionen:** *Brucin* giebt Niederschläge mit

1. Rothem Blutlaugensalz (gelbe 4seitige Säulen). (Vergl. auch §. 226, 1). Die Verb. mit Ferrocyan ist leicht löslich und dient zur Trennung von Strychnin.

2. Rhodankalium (je nach der Concentration der Lösung) weisser, käsiger, oder krystallinischer Niederschlag, in der Hitze löslich.

3. Iridkaliumchlorid,

4. Iridiumsesquichlorid-Chlorammonium wie beim Strychnin, nur dass die durch Kochen bereitete Lösung des Niederschlages beim Erkalten wieder getrübt wird.

5. Iridiumsesquichlorid-Chlornatrium (bräunlicher bis rothbrauner Niederschlag — Planta).

6. Rhodiumsesquichlorid-Chlornatrium. Der weisse Niederschlag ist in der Wärme löslich, *scheidet sich aber beim Erkalten wieder krystallinisch ab.*

Der ockergelbe Niederschlag der PM ist noch in Lösungen 1:5000 erkennbar. Er giebt die Reaction mit SO^4H^2 und NO^3H wie reines Brucin. Desgl. diejenige mit NO^3H und Schwefelammonium.

KQJ fällt noch in Lösungen 1:50000 schwach.

KWJ giebt noch bei 5000facher Verdünnung, KKJ bei 2000facher Verdünnung Niederschlag. JJK fällt noch aus einer Lösung 1:50000, Gerbsäure 1:2000, $AuCl^3$ 1:25000, $PtCl^4$ 1:1000.

Farbenreactionen etc. 1) *Salpetersäure* und *salpetersäurehaltige Schwefelsäure* färben schön roth, dann orange und gelb (reine SO^4H^2 löst farblos — Untersch. von Veratrin und Salicin). Am Besten gelingt die Reaction, wenn man in Schwefelsäuretrihydrat löst und dann Salpeter zusetzt (0,00001 Grm. Brucin). Gemenge von 0,01 Milligrm. Brucin mit 0,1 Milligrm. Caffein geben die Brucinfärbung zufriedenstellend, aber der Caffeinnachweis durch Chlorwasser und Ammoniak ist in Gemengen von 0,1 Milligrm. Caffein mit ebensoviel Brucin gestört. Anstatt KNO^3 kann man auch auf die Lösung in reiner Schwefelsäure etwas Bromwasser wirken lassen.

2) Die gelbgewordene Lösung in Salpetersäure (am Besten von 1,13 bis höchstens 1,3 sp. Gew.) wird durch *Zinnchlorür, Schwefelammonium und Schwefelnatrium prachtvoll rothviolett* (0,1 Milligrm. Brucin). Stanisl. Cotton hat gesehen, dass die Violettfärbung später in Grün übergeht, wenn überschüss. Schwefelmetall im Gemische vorhanden ist (0,25 Milligrm.). Am schönsten erhielt ich die Reaction, wenn ich Brucin in wenig Salpetersäure von 1,13 sp. Gew. löste, nach Verblassen der *Roth*färbung einmal aufkochte, dann wieder abkühlen

liess und nun Zinnchlorür zugab. Die Mischung wurde auf Zusatz von Natronlauge mitunter königsblau, meistens aber tief chromgrün. Die gelbgewordene Lösung von Brucin im Erdmann'schen Alkaloidreagens wird auf Zusatz eines Stückchens Mangansuperoxyd vorübergehend wieder roth, dann gelb, durch Bleisuperoxyd wird sie nicht verändert, chromsaures Kali färbt dieselbe dunkelgrün; Ammoniak, nachdem mit 4 Vol. Wasser verdünnt war, bis zur neutralen Reaction zugesetzt, färbt goldgelb.

3) Die Reaction mit Schwefelsäure und Salpetersäure kann auch in wässriger Lösung des Brucins vorgenommen werden. Man versetzt dieselbe mit wenigen Tropfen NO^3H, schichtet mit concentrirter SO^4H^2 (schön rothe Zone, die bald in Orange und Gelb übergeht, jedoch wieder hervorgerufen werden kann, wenn man durch vorsichtiges Bewegen des Glases eine neue Berührungsfläche schafft) ($^1/_{50}$ Milligrm.).

4) Ich habe eine schöne Rothfärbung in Lösungen von Brucin in verd. Schwefelsäure (1:8) beobachtet, wenn ich diese mit einer Spur Kaliumbichromat mischte. Die in §. 226 erwähnte Flückigersche Mischung mit Kaliumbichromat giebt, wenn man Wasserlösungen von Brucin mit derselben schichtet, eine schöne rothe Zonenreaction. Gleiche Theile von Brucin und Strychnin liefern nach Flückiger nur die Reaction des Brucins, hat man aber aus der Mischung durch Chlorwasser (rothe Lösung conf. 8) das Brucin ausgewaschen, so giebt der Rückstand mit dem Chromatreagens die Strychninreaction.

5) Erhitzt man nach Flückiger Brucinlösung mit einer Quecksilberoxydulnitratsolution, welche etwas freie Salpetersäure enthält (nicht soviel, dass schon in der Kälte Rothfärbung eintritt), so wird die Flüssigkeit schön carminroth gefärbt.

6) Wird eine Lösung von Brucin in concentrirter Schwefelsäure mit etwas übermangansaurem Kali versetzt, so wird sie roth, dann orange, endlich gelb. Vanadinschwefelsäure färbt rothorange, dann gelb.

7) Auch an das Verhalten des Brucins gegen *Phosphorantimonsäure* will ich hier noch einmal erinnern (§. 226. 3). Sicher wirkt bei dieser Reaction das Chlor oder überschüssige Antimonsuperchlorid mit, welches in dem nach Vorschrift bereiteten Reagens vorhanden ist.

8) Leitet man in eine Lösung von salzsaurem Brucin Chlorgas, so färbt sich die Flüssigkeit rosen- bis blutroth. Ein Niederschlag entsteht dabei nicht. Strychninlösung zeigt unter solchen Umständen *keine* Farbenveränderung, scheidet aber sofort weissen Schaum von Chlorstrychnin ab. Giesst man zu concentrirter Brucinsalzlösung concentrirtes Chlorwasser, so färbt dies hellroth. Ammoniak verwandelt die Färbung in Gelb. (Vergl. auch §. 236, 5 ff.).

9) Grosses Gewicht legt Helwig auf die Reaction der *Chromsäure* gegen Brucin. Bringt man eine Probe amorphen (oder sublimirten) Brucins in eine verdünnte Chromsäurelösung, so sieht man (unter dem Mikroskop) bald hochgelbe säulenförmige Krystalle, sternförmig gelagert und durch die Säulenform von den aus Strychnin

entstandenen abweichend. Die Krystalle wirken stark auf polarisirtes Licht.

10) Erwärmt man Brucin mit Perchlorsäure, so färbt sich (nach Fraude) die Lösung roth (Strychnin madeirafarben). Eine ähnliche Färbung beobachtet man beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 8) und *geringen* Mengen Kaliumchlorat. In dieser Reaction kommt Brucin mit dem *Aspidospermin* überein.

Bei *spectroskopischer* Untersuchung beobachtet man bei obigen Farbenreactionen namentlich Absorpt. in Grün. Bei der Rothfärbung mit SO^4H^2 und KNO^3 reicht sie von 560—490 μ, die orange gewordene Mischung zeigt Absorpt. der violetten Seite. Erstere Absorpt. werden auch in der von mir angegebenen Mischung (4), desgl. in der mit Flückiger's Reag. wahrgenommen. Bei der Probe mit Zinnchlorür (2) ist das ganze Grün von 576—487 μ absorbirt, desgl. bei der Probe mit Quecksilberlösung (5).

Ich habe früher bereits angedeutet, dass miteinander abgeschiedenes Strychnin und Brucin in ein und demselben Verdunstungsrückstande dargethan werden können. Man behandelt den letzteren mit Schwefelsäuretrihydrat und Salpeter. Nachdem man den Eintritt der rothen Färbung und ihren Uebergang in Gelb wahrgenommen, fügt man Kaliumbichromat oder Ceroxyd oder Vanadinschwefelsäure hinzu, die nun die blaue, violette und rothe Färbung des Strychnins erkennen lassen. In Gemengen von 0,01 Milligrm. Brucin mit 0,1 Milligrm. Strychnin war die Brucinfärbung und in Gemischen von je 0,1 Milligrm. Brucin mit 0,01 Milligrm. Strychnin die des Strychnins noch zu erkennen (auch spectroskopisch).

In einem Gemisch von 100 cc. Blut mit 2 Milligrm. Brucin war dieses nach 100tägigem Stehen bei Sommerwärme noch nachweisbar.

§. **242. Verg. mit Nux vomica etc.** Ist eine Vergiftung mit Strychnin oder Brucin oder mit Pflanzentheilen etc., die sie enthalten, vorgekommen, so ist es wichtig, genaue Auskunft geben zu können, *ob das eine oder andere allein, oder ob beide gemeinsam vorhanden sind.* In letzterem Falle wird man meistens vermuthen dürfen, dass die Vergiftung mit einer die Alkaloide enthaltenden Drogue oder einem pharmaceutischen Präparate aus diesen geschehen sei [1]).

Sollte die nux vomica selbst zur Vergiftung benutzt worden sein, so wird man in dem Objecte wohl gelegentlich Ueberbleibsel der eigenthümlichen Drüsenhaare, welche die ganze Oberfläche der Drogue bedecken, auffinden. Sie sind einzellig, stielrund, langgestreckt, am Grunde blasig aufgeschwollen und mit netzförmigen, von schraubig aufsteigenden Spalten durchbrochenen Ablagerungsschichten versehen. Letztere verschmälern sich nach oben zu plötzlich und biegen sich stumpfwinkelig zurück. Die Haare sind an der Spitze rund abgestumpft. An der ganzen Länge des Schaftes zeigen sich die Fortsetzungen der auf der Basis vorkommenden Spalten (meist 10). Dieselben verlaufen parallel mit einander, gerade oder schraubenförmig gedreht. Sie zeigen sich auf dem Querschnitt als stumpf vierkantig, mit der dünnen primären Membran bedeckt.

---

[1]) Erwärmt man das Extract oder den Rückstand der Tinctur der nuces vomicae mit wenig verd. Schwefelsäure, so tritt nach Schweissiger Rothfärbung (Schw. meint wegen des glycosidischen Loganins) ein.

Die Früchte und Rinde der Strychnos Tieuté enthalten nach Bernelot Moens 1,429 % Strychnin und weit weniger Brucin als die Krähenaugen.

Will man *Brucin von Strychnin trennen*, so kann man auch den Umstand, dass das Brucin leichter und schneller von absolutem Alkohol, Benzol etc. gelöst wird, benutzen (conf. §. 241 und 237).

§. **243.** Eine **quantitative Bestimmung** *des in einem Objecte vorhandenen Strychnins und Brucins* dürfte in der Mehrzahl der Fälle, wie das von den Alkaloidvergiftungen überhaupt gesagt worden, wegen Mangels an Material unthunlich sein. Hat man nur eins der beiden Alkaloide vor sich, so kann man den Rückstand desselben auch in schwefelsäurehaltigem Wasser lösen und das Alkaloid nach der Methode von Mayer durch Titriren bestimmen [1]).

§. **244. Pereiro- und Quebrachoalkaloide.** In der Quebrachorinde von Aspidosperma Quebracho Schlecht, desgl. in den Pereirorinden von Geissospermum Cacol und Vellozii All. finden sich verschiedene Alkaloide, welche, abgesehen von der med. Verwendung dieser Droguen, uns namentlich desshalb interessiren, weil sie manche Reactionen des Strychnins und Brucins theilen. Czerniewsky und Schwarz [2]) zeigten, dass das *Quebrachin*, welches nach Hesse in Aether und kaltem Alkohol schwer löslich, in heissem Alkohol leicht löslich ist, von conc. Schwefelsäure mit brauner Farbe gelöst, mit Schwefelsäure und Bleisuperoxyd, desgl. Schwefelsäure und Bichromat, sowie mit Fröhde's Reagens blau gefärbt wird und in der Bichromatreaction sich dadurch vom Strychnin unterscheidet, dass die Farbenübergänge einander etwas langsamer beim Quebrachin folgen und die Chromatreaction mit Schwefelsäuretrihydrat nicht mehr eintritt. Auch die Reaction mit Mangansuperoxyd, welche bei Anwendung von Monohydrat schöner als mit Chromat ausfällt, gelingt mit Trihydrat nicht mehr (Untersch. von Strychnin und Gelsemin), und auch die Färbungen mit Ceroxyd sind beim Quebrachin minder intensiv, Salpeter färbt die Lösung des Quebrachins in conc. Schwefelsäure grün, dann blau, Zuckersyrup färbt sie roth. Die wichtige Unterscheidung des Quebrachins und Strychnins mit Fröhde's Reagens gelingt noch mit 0,0003 Grm. Ebensoviel Quebrachin in 1 cc. saurem Wasser gelöst, giebt noch eben die in §. 226, 10 erwähnte Rothfärbung mit Goldchlorid, welche gleichfalls für die Unterscheidung vom Strychnin sehr wichtig ist. Vanadinschwefelsäure löst Quebrachin blau, dann grün, Wasserzusatz macht *nicht* roth. Zum *spectrosk.* Nachweis des Quebrachins eignen sich namentlich diese Mischungen mit Vanadinschwefelsäure (Monohydr.). So lange sie blau, sieht man ein Band von 616—548 μ, das sich später verengert (606—569 μ), während in Grün undeutliche Streifungen eintreten, bis zuletzt beim Grünwerden alle Bänder schwinden. Die Salpetermischung hat auch ein Band von 616—548, zugleich aber auch Absorpt. in Violett. Die Mischung mit Fröhde's R. zeigt wiederum das Band von 616—548, wenn sie aber blaugrün geworden, so ist die ganze rothe Seite des Spectr. von 540 an absorbirt, wenn zuletzt hellgrün, auch das äusserste Violett. Die rothe SO^4H^2-Zuckermischung zeigt ein Band von 509—484 μ. Das sind wichtige Unterschiede zwischen Quebr. und Str.

Bei *Fröschen* bewirkt Quebrachin (0,0005 Grm.) Lähmung der willkürlichen Muskeln, Verlangsamung resp. Sistirung der Respiration. Man wird also, wo das Resultat der chemischen Untersuchung durch physiologische Experimente unterstützt werden soll, auf die Parese der Extremitäten, Beeinflussung der Respiration und Brechbewegungen, namentlich

---

[1]) Chem. Werthbest. und die qual. und quant. Analyse von Pflanzen etc.

[2]) „Der forens. chem. Nachweis der Quebracho- und Pereiroalkaloide“. Diss. Dorpat. 1882. Vergl. auch Dragendorff in d. Ph. Ztschr. f. Russl. Jg. 1882. Schwarz a. a. O.

aber auf das Fehlen der für Strychnin charakteristischen Krämpfe zu achten haben.

Wichtig ist, *dass das Quebrachin schon aus sauren wässrigen Lösungen durch Chloroform, spurweise mitunter schon durch Benzol ausgeschüttelt werden kann;* in ammoniakalischer Lösung verhält es sich allerdings dem Petroläther, Benzol, Chloroform gegenüber wie Strychnin.

Versuche an Thieren ergaben, dass Quebrachin, wenigstens z. Th., den Körper unzersetzt passirt und theils mit dem Harn, theils mit den Faeces den ersteren verlässt. Nach Einführung per os wird es ausserdem vorzugsweise im Erbrochenen, Magen- und Darminhalt, Leber und im Blute aufzusuchen sein. Es scheint langsam vom Darm aus resorbirt oder rasch aus dem Blute wieder abgeschieden zu werden.

Das *Aspidospermin,* welches nach Fraude und Hesse in farblosen Krystallen erhalten werden kann, in ca. 6000 Th. Wasser von 14° in 48 Th. 90 proc. Alkohol und 106 Th. absol. Aether löslich ist, und die schon in §. 240. 10 erwähnte Reaction mit Perchlorsäure (von 1,13 spec. Gew.), desgl. die in §. 226. 9 besprochene Reaction mit Platinchlorid giebt, wird nach Czerniewski mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 8) und Kaliumchlorat derart nachgewiesen, dass man bei möglichst geringem Zusatz des letzteren nur bis zum ersten Eintritt der Rothfärbung erwärmt, dann aber kalt stehen lässt (0,0002 Grm.). — Ueberschichtet man conc. Schwefelsäure mit Lösungen von Aspidospermin in verdünnter Schwefelsäure (1 : 8), so tritt nach Schwarz nach Zusatz weniger Körnchen Kaliumchlorat eine röthliche Grenzzone ein, die man auch bei Brucin und Gelsemin beobachtet. Mit conc. Schwefelsäure, Fröhde's Reagens, Selenschwefelsäure giebt Aspidospermin keine Farbenreaction, mit conc. Schwefelsäure und Bichromat resp. Bleisuperoxyd wird es nur bräunlich, mit Vanadinschwefelsäure hellpurpurn, später purpurroth, mit Schwefelsäure und Jodsäure mehr ziegelroth (Brucin ebenso, Strychnin und Gelsemin mehr rosa). Mit Tannin erhielt Czerniewski nur in concentrirteren Lösungen Niederschläge; mit JJK., BrBrK., KQJ., KWJ., PM. bei 1 : 10000 Reactionen, mit PW., P. etc. bei 1 : 1000. Ueber die *spectroskop.* Eigenthümlichkeiten des Aspidosp. haben Fraude[1]) und Brasche gearbeitet. Bei der Reaction mit Perchlorsäure oder Chlorsäure (H^2SO^4 u. $KClO^3$) sieht man ein Band von 548—493 μ (wie Fraude fand, sehr ähnlich wie Strychnin und Brucin). Bei Brucin, wo die Färbung mehr madeirafarben, ist das Band weniger deutlich, beim Strychnin (Färb. mehr gelbroth) etwas schmäler (528—493 μ). Vanadinschwefels. und H^2SO^4+KCr gaben kein gutes Spectrum.

Aspidospermin wirkt bei Fröschen (R. temporaria) ähnlich, aber weit schwächer wie Quebrachin (0,002 nur vorübergehend).

Auch das Aspidospermin lässt sich aus *sauren* wässrigen Lösungen durch *Chloroform* ausschütteln; in ammoniakalischer verhält es sich dem Brucin und Strychnin ähnlich.

Im Körper von Thieren (Katzen) scheint es *allmälig* zersetzt zu werden, so dass im Harn und den Faeces nur noch ein Alkaloid nachgewiesen werden kann, dem die wichtigeren Reactionen des Aspidospermins fehlen. Im Magen, Darm und selbst im Blute wird es nach Einführung per os meistens noch theilweise unzersetzt wieder aufgefunden, wenn der Tod einige Stunden nach der Anwendung eintritt.

Neben diesen beiden Hauptalkaloiden der Quebrachorinde hat Hesse in dieser noch eine Reihe anderer nachgewiesen, die sich in ihren Reactionen theils an das Quebrachin, theils an das Aspidospermin anschliessen. Ich nenne das *Aspidospermin*, das durch Fröhde's R. blau, SO^4H^2 bläulich, SO^4H^2 u. KCr blau und durch Kochen mit $ClHO^3$ fuchsinroth gefärbt wird, das *Hypoquebrachin*, welches mit SO^4H^2 erst allmälig violett,

---

[1]) Ber. d. d. ch. Ges. Jg. 1879, p. 1558.

mit warmer $ClHO^3$ roth wird. Der gelbe Niederschl. mit $PtCl^4$ löst sich beim Kochen roth. $AuCl^3$ erzeugt bald dunkelviolett werdenden Niederschl., Fe^2Cl^6 färbt kirschroth, Fr. R., zur Lös. in verd. SO^4H^2 gesetzt, macht grün, dann blau, Vanadinschwefels. färbt, wenn ähnlich wie Fr. R. angew., intens. roth (Grünfeld). Aus saurer und ammoniac. Lös. wird es durch Benzol und Chlorof. ausgeschüttelt. Der anfangs gelbe Niederschl. des $PtCl^4$ löst sich beim Kochen roth. Das *Aspidospermatin*, welches sich gegen $ClHO^3$ wie Aspisdospermin verhält, das *Quebrachamin*, das in SO^4H^2 violett, später blau wird (Zus. von Oxydationsmitteln beschleunigt) und das in Lösung mit verd. SO^4H^2 mit Fr. R. grün und blau, mit Vanadinschwefels. roth gefärbt wird. Es wird aus saurer Lösung durch Chloroform, aus ammoniakal. durch Benzol und Chlorof. ausgeschüttelt.

In der *Pereirorinde* fand Hesse das *Geissospermin* u. *Pereirin*, deren ersteres sich an das Strychnin und deren letzteres sich an das Brucin anschliesst. Ein drittes Alkaloid, welches er z. Z. wahrscheinlich machte, scheinen jetzt Freund und Fauvet isolirt und *Cellosin* benannt zu haben. Es soll ebenso wie Geissospermin sich in conc. NO^3H mit purpurrother Farbe lösen[1]) und die Färbung soll länger anhalten. Mit eisenoxydhalt. SO^4H^2 mischt es sich farblos (Geiss. blau), mit Fr. R. erst beim Erhitzen violett (Geiss. gleich blau). Es soll ferner mit Rhodankalium kryst. Niederschlag bilden (Geiss. amorph).

Geissospermin beschreibt Hesse als in Wasser und Aether schwer, in Alkohol leicht löslich, in conc. Schwefelsäure anfangs farblos, später mit blauer Farbe, in eisenoxydhaltiger Schwefelsäure und Fröhde's Reagens sogleich blau, in NO^3H purpurroth und dann orange löslich, mit Gold- und Platinchlorid fällbar, ohne die Färbungen, welche Quebrachin und Aspidospermin geben, zu veranlassen. Es färbt sich nach Czerniewski mit conc. SO^4H^2 und Bichromat, desgl. Vanadinschwefels. ähnlich Strychnin etc.

Einige *physiologische Versuche*, welche Herr Czerniewski ausführte, machen es wahrscheinlich, dass das Geissospermin bei Fröschen Erregung der motorischen Sphäre des Centralnervensystems und Respirationslähmung veranlasst.

Als wesentlichen Unterschied zwischen Strychnin und Geissospermin bezeichnet Czerniewski, das letzteres sich schon aus *saurer* Lösung durch Benzol und Chloroform ausschütteln lässt, Aus ammoniakalischer Solution kann es durch Benzol und Chloroform isolirt werden. Auch unter den obenerwähnten Farbenreactionen sind einige, welche zum Unterschied von Geissospermin und Strychnin dienen können, während das ungleiche Verhalten gegen Goldchlorid vielleicht Geissospermin und Quebrachin unterscheiden lässt (d. h. wenn ersteres frei von Pereirin vorliegt).

Pereirin löst sich nach Hesse leicht in Aether und wird von conc. NO^3H mit blutrother Farbe aufgenommen und die Färbung ist beständiger wie die des Brucins (Absorp. von 566—516 mit dem Maxim. bei 564 u. 513), Czerniewski fand, dass es sich gegen $AuCl^3$ wie Quebrachin verhält (Unterschied von Brucin), mit $PtCl^4$ hellgelben Niederschlag giebt, der beim Erwärmen nur bräunlich wird (Unterschied von Aspidospermin), dass es beim Erwärmen mit Quecksilbernitratlösung *nicht* roth und nach Einwirkung von Salpetersäure mit Zinnchlorür nicht blauviolett wird (Unterschied von Brucin). Im Uebrigen beobachtete Czerniewski die Reactionen des Pereirins gegen Schwefelsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure (auch in Wasserlösung), verd. Schwefelsäure (1 : 8) und Bichromat, ähnlich wie beim Brucin. Mit Vanadinschwefelsäure sah Brasche blaue — dann rothviolette Färbung (Spectr. anfangs nicht charakteristisch, später 2 nicht sehr deutliche Streifen bei resp. 570—556 μ und 524—516 μ.

Bei *Fröschen* sah Czerniewski nach Anwendung von Pereirin anfangs

---

[1]) Annal. d. Ch. u. Ph. Jg. 1893. Bd. 277, p. 300. Ueber Wirk. desselben s. Schultze Dissert. Berlin 1894 u. Ch. Ctrbl. Jg. 1894, p. 60.

Beschleunigung, später Lähmung der Respiration, ohne dass die von ihm angewandten Gaben zugleich Erregungen der motorischen Sphäre hervorgerufen hätten.

Beim Ausschütteln ging Pereirin schon aus *saurer* Lösung in Chloroform, aus alkalischer ziemlich leicht in Petroläther, ausserdem auch in Benzol und Chloroform über.

Nach Anwendung von Auszügen der Pereirorinde bei Katzen per os liessen sich Geissospermin und Pereirin im Erbrochenen, Magen- und Dünndarminhalte darthun, je nach der seit Einführung verflossenen Zeit bald mehr in den oberen, bald mehr in den unteren Theilen des Darmes. Auch im Blut, der Leber, den Lungen wurde einigemale das eine oder andere Alkaloid, im Harn vorzugsweise Geissospermin dargethan. Es scheint, als werde Pereirin im Thierkörper leichter wie Geissospermin zersetzt.

§. **245. Curarin** bildet den wesentlichen Bestandtheil der unter dem Namen Curare oder Urari vom amerikanischen Wilden benutzten Pfeilgifte. Auch in der Rinde von Strychnos toxifera Benth. und in den Früchten von Paullinia Cururu L. hat man es aufgefunden. Erstere ist wahrscheinlich das Hauptingrediens bei der Darstellung des Pfeilgiftes. Im Curare ist es oft durch das wenig wirksame *Curin* begleitet.

Da dieses Gift dort, wo es direct ins Blut gebracht wird, schon in kleinen Dosen tödtlich wirkt, werden wir wohl nicht hoffen können, es jemals bei einer Tödtung durch vergiftete Pfeile aus dem Blute wiederum abscheiden zu können. Dagegen interessirt uns dasselbe für den Fall, das es einmal als Medicament oder Antidot innerlich angewendet sein sollte, sich also z. B. mit dem Styrchnin gemeinsam oder auch, wo man es in der unbegründeten Erwartung, dass Strychninvergiftung vorliege, benutzt hat, allein vorfindet. Schon vorher ist angedeutet worden, dass Curarin die wichtigte Reaction des Strychnin, diejenige mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure theilt.

§. **246. Isolirung.** Es musste deshalb die Frage wichtig erscheinen, *ob nach den gewöhnlich benutzten Abscheidungsmethoden des Strychnins auch das Curarin gewonnen werde oder nicht* und wie überhaupt eine Trennung beider ausgeführt werden könne. Hierauf bezügliche Versuche habe ich seiner Zeit angestellt[1]), dieselben ergeben im Wesentlichen Folgendes:

1. Eine schwefelsäurehaltige oder mit NH^3 übersättigte wässrige Lösung von Curarin giebt weder an Aether, Petroläther oder Benzol Alkaloid. (An Chloroform und Amylalkohol nur Spuren.)

2. Wird der alkalisch gemachte Auszug zur Trockne gebracht (Zusatz von Glaspulver), der Rückstand verrieben, so zieht starker Alkohol (95 $^0/_0$ Tr.) aus demselben Curarin aus.

3. Das Curarin kann nach Verdunstung des alkoholischen Auszuges aus dem Rückstand mit Wasser extrahirt werden.

4. Nach Verdunsten der wässrigen Lösung zur Trockne kann es aus dem Rückstande durch Alkohol mitunter so rein extrahirt werden, dass man es durch chemische und physiologische Versuche constatiren kann.

Hieraus folgt, dass bei Beobachtung unseres Abscheidungsverfahrens eine Verwechslung mit der Mehrzahl der bekannten Alkaloide unmöglich ist. Koch und ich fanden es zweckmässig, das mit Amylalkohol etc. behandelt gewesene Fluidum von §. 225. XI. nochmals zur Syrupconsistenz einzuengen, (falls es ammoniakalisch war, muss zuvor wieder saure Reaction herbeigeführt werden) und aufs Neue 4 Vol. Alkohol von 95 $^0/_0$ zuzusetzen.

---

[1]) Pharm. Ztschr. f. Russl. Jg. 5, p. 153, Beitr. z. gerichtl. Chem. p. 170 u. Koch „Versuche über die chem. Nachweisbarkeit des Curarins". Diss. Dorpat 1870. Es gelang in den Organen eines mit Strychnin vergifteten und dann mit Curare behandelten Thieres beide Alkaloide darzuthun und dieselben von einander zu trennen.

Zu der alkoholischen, nach 24 Stunden filtrirten Mischung wurde Barytwasser bis zur gerade alkalischen Reaction gegeben, der Ueberschuss des Baryt durch Kohlensäure fortgeschafft. Endlich wurde die filtrirte Flüssigkeit mit Glaspulver ausgetrocknet, und der Rückstand einer mehrmaligen Extraction mit Chloroform [1]) unterworfen. Der erste Chloroformauszug ist in der Regel noch ziemlich reich an fremden Stoffen. Sein Rückstand wird zu physiologischen Experimenten verwendet. Dagegen findet man oft das Verdunstungsresiduum der folgenden Chloroformextractionen so rein, dass man damit die chemischen Identitätsreactionen vornehmen kann.

Es ist mittelst dieser Methode gelungen, Curarin in dem Inhalte des Magens und Darmes,, in den Faeces, im Blute, der Leber, den blutreichen Organen und im Harne darzuthun. Aus 100 cc. Blut oder Harn konnte das Alkaloid aus 0,005 Curare wiedergewonnen werden. Ich gebe dieser Methode den Vorzug gegenüber derjenigen Roussins[2]).

Minder geeignet für den vorliegenden Zweck habe ich auch die Methode nach Boussingault-Roulin [3]) gefunden, welche auf die Fällbarkeit des Curarins durch Gerbsäure, die von Preyer[4]), welche auf Fällbarkeit durch PM, oder PCl^4 oder Sublimat basirt.

Wenn Salomon [5]) die in gewöhnlicher Weise vorbereiteten neutralen Auszüge des Objectes mit Phenol ausschüttelt und aus dem Verdunstungsrückstande des abgetrennten Phenols das Alkaloid durch abs. Alkohol auszieht, so trage ich Bedenken, diese Meth. anzuwenden (Leichtzersetzlichkeit des Phenols).

§. **247.** Ueber die wichtigeren **Eigenschaften** des Curarins theilte Preyer (a. a. O.) Folgendes mit:

Es krystallisirt in farblosen, vierseitigen Prismen, ist bitter, hygroskopisch und in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen löslich. Die Lösung bläuet geröthetes Lackmus schwach. Absoluter Aether, Benzol, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff lösen nicht; Amylalkohol und Chloroform lösen in geringerem Maasse als Alkohol und Wasser. Es scheint sich in der Hitze, auch unter Einfluss starker Basen und Säuren, zu zersetzen. Die Salze mit Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure sind krystallisirbar.

Reactionen: *Concentrirte Schwefelsäure* löst mit blass violetter Färbung, die nach $1^1/_2$ Stunden dunkler, mehr röthlich geworden, nach 2 Stunden schmutzigroth, nach 5 Stunden rosenroth sein wird (0,00006 Grm.)[6]). Am Besten erhält man die React., wenn man mit verd. Schwefelsäure im Wasserbade erwärmt, bis das Wasser abgedunstet ist. (Unterschied vom Strychnin).

2) Erdmann's Reagens färbt anfangs violettbräunlich, später rein violett (Unterschied von Brucin).

3) Concentrirte Salpetersäure ertheilt Purpurfarbe (Unterschied von Strychnin).

4) Schwefelsäure und chromsaures Kali färben ähnlich wie Strychnin, nur dass die Färbung beim Curarin weit beständiger ist (0,00012 Grm.). Flückiger's Reagens löst roth, erst bei Zusatz von mehr des Reag. tritt violette Färbung ein. Auch mit Vanadinschwefelsäure werden schöne violette und rothe Färbungen erhalten. SO^4H^2 und Ceroxyd geben nur langsam die blaue Färbung, die später nicht in Roth übergeht.

Das Spectrum der Mischung mit SO^4H^2 und KCr ist dem des Strychnins

---

[1]) Besser Misch. von 4 Vol. Chlorof. und 1 Vol. abs. Alkohol.
[2]) Vergl. Claude Bernard „Leçons des Substances toxiques". Paris 1857.
[3]) Annal. d'hyg. publ, et méd. lég. T. 26 (1866), p. 165.
[4]) Vergl. Apotheker Jahrg. 5, p. 225.
[5]) Ztschr. f. anal. Chem. Bd. 10, p. 454.
[6]) Desgl. auch Sachs Annal. d. Ch. u. Ph. Bd. 191, p. 254.

ähnlich aber schwächer — von 548—493 μ, später von 555—493 Absorpt. — $PtCl^4$, PM, T, KWJ, $HgCl^2$ gaben bei grösserer Verdünnung Niederschläge. Ersteres fällt noch aus Lösungen 1 : 10000.

Kaliumbichromat (nicht neutrales Salz) fällt *amorphen* Niederschlag, der, frisch präcip., mit SO^4H^2 blau wird, beim Aufbewahren sich aber bald zersetzt (Flückiger). KKJ fällt erst aus concentrirterer Lösung. Der Niederschlag des Gold- und Platinchlorides zersetzt sich schnell. Kaliumplatincyanür fällt gelben Niederschlag, der sich beim Erhitzen löst. Die erkaltete Mischung wird wieder etwas trübe und blau; auf Zusatz von Salzsäure klärt sie sich und wird violett (Sachs). Auch mit Pikrinsäure, phosphorsaurem und arsensaurem Natron, jodsaurem Kali, Rhodankalium, Kaliumeisencyanür und -cyanid erhielt Sachs Niederschläge.

Chlorwasser verändert Curarin nicht nachweisbar, so dass, nach voraufgegangener Behandlung mit jenem, Ammoniak, allein und mit Ferrocyankalium angewendet, keine Farbenveränderungen veranlasst.

Besonders charakteristisch für das Curarin ist die *physiologische Wirkung* auf Frösche und andere Thiere, wie dieselbe von Claude Bernard [1], Pelikan [2], Kölliker [3], Bidder und Böhlendorff [4] u. A beschrieben worden. Schon sehr kleine Mengen einer Lösung, subcutan beigebracht, lassen in kurzer Zeit die Lungenthätigkeit völlig aufhören, während die Pulsationen des Herzens fortdauern, ebenso die Peristaltik des Darmes bleibt und die Muskeln für elektrische Reize ihre Empfindlichkeit behalten. Die Pupillen zeigen sich bei Thieren, denen man Curarin subcutan oder per os beigebracht hat, erweitert [5].

---

[1]) A. a. O., auch Compt. rend. T. 31, p. 533.

[2]) „Beiträge zur gerichtlichen Medicin". Würzburg 1858.

[3]) Virchow's Archiv. Bd. 10, p. 1.

[4]) Physiol. Unters. über die Wirksamk. des amerik. Pfeilgiftes. Inaug.-Diss. Dorpat 1865.

[5]) Anmerkung 1. Einzelne asiatische Pfeilgifte, z. B. das Antiar (Milchsaft von Antiaris toxicaria Leschenault) enthalten einen zu den Herzgiften gehörigen, nicht alkaloidischen Stoff, das *Antiarin*, mitunter allein, mitunter auch mit Strychnin gemeinschaftlich.

Das *Antiarin* ist ein stickstofffreies Glycosid, es ist schuppig-krystallinisch, geruchlos, von neutraler Reaction. Bei 225° schmilzt es, bei 245° zersetzt es sich. Es ist in 251 Theilen Wasser von 22° und in 27 Theilen siedenden Wassers, in 70 Theilen Alkohol und 2800 Aether löslich. Verdünnte Säuren und Alkalien lösen es; in concentrirter Schwefelsäure und auch in Salpetersäure löst es sich ohne Farbenveränderung. Specifische chemische Reactionen sind nicht bekannt. Antiarin hebt nicht nur die Respiration auf, sondern auch die Herzthätigkeit. Vergl. Ztschr. d. allgem. österreich. Apothekervereins Jg. 1868, p. 92 u. Jahresb. d. Pharmacie, Jg. 1874.

Anmerkung 2. Das *Cynoglossin*, auf welches Didülin als im Cynoglossum officinale L. vorhanden aufmerksam gemacht und welches nach Buchheim und Loos auch im Echium vulgare L. und in der Anchusa officinalis L. vorzukommen scheint, kann nicht wie das Curarin isolirt werden. Wir erhielten bei Befolgung der zum Nachweis des Curarins benutzten Methode aus der Hundszungenwurzel kein wirksames Alkaloid. Ueberhaupt ist dasselbe rein noch nicht dargestellt, doch haben die Versuche von Buchheim und Loos ergeben, dass es durch T und PM gefällt, durch Aether aus alkalischer Lösung langsam ausgeschüttelt werden kann, dass es aus Aether wieder in verdünnte Phosphorsäure übergeht und dass es minder energisch wie Curarin wirkt. (Vergl. Didülin Med. Centrlbl. Jahrg. 1868, p. 211 u. Buchheim „die pharmacolog. Gruppe des Curarins" p. 14). Siehe ferner Schlagdenhaufen und Reeb, denen zufolge C. sich in conc. SO^4H^2 pfirsichroth löst, Ch. Ctrbl. Jg. 1892. I, p. 317.

Aus den Experimenten an Thieren, welche ich mit Koch ausgeführt habe, folgt, dass das Curarin, sowohl per os als subcutan beigebracht, wenigstens z. Th. unzersetzt ins Blut gelangt und theilweise durch den Harn, theilweise durch die Faeces wieder abgeschieden wird. Ein Theil des per os eingeführten Curarins scheint im Darme unresorbirt zu bleiben. Der ins Blut aufgenommene wird diesem z. Th. durch die Leber wieder entzogen. Später gelangt ein Theil des Alkaloides, auch nach Subcutaninjection, in den Darm. Dass der Harn curarisirter Thiere die Curarinwirkungen zeigt, haben schon Tardieu und Bidder erkannt, dass derselbe meistens Zuckerreactionen giebt, beobachteten Tardieu und Roussin (käufl. Curarin wirkt auf alkalische Kupferlösung nicht reducirend).

Als Unterschied zwischen Curarin und dem Methyl- und Aethylstrychnin kann gelten, dass diese Schwefelsäure allein nicht roth färben. Curareartig wirkendende Ptomaine sind häufiger beobachtet §. 230 ff..

Meistens wird angegeben, dass das Leichencurarin durch Aether oder Amylalkohol ausgeschüttelt werden konnte und in denen des Harnstoffs ähnlichen Krystallen erhalten wurde. Die Farbenreaction des Curarins theilt es nicht.

§. 248. Es mögen hier endlich noch einige Worte über die Alkaloide der **Alstonia- oder Ditarinde** (A. scholaris) angeschlossen werden. Nach Harnack sind 2 derselben besonders erwähnenswerth und zwar das *Ditamin* und das *Ditaïn* oder *Echitamin*.

Ersteres kann aus alkal. Lösung durch Aether, Benzol, Chloroform ausgeschüttelt werden, es ist in Alkohol leicht lösl., in Wasser schwer lösl. Es löst sich in conc. SO^4H^2, Vanadinschwefels., Lafons Selenschwefelsäure mit rother, beim Erwärmen schwächer werdender Färbung; mit conc. NO^3H wird es anfangs purpurroth, dann gelbgrün. Die Lösung in conc. HCl wird nach cc. 6 Stunden schön purpurroth (Grünberg). Bromwasser fällt.

Echitamin (Ditain) soll ein glycosidisches Alkaloid sein, mit 4 Mol Wasser krystallisiren und in dieser Combination in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich sein, frisch gefällt auch von Aether und Chloroform aufgenommen werden. Durch Petroläther etc. wird es aus alkal. Lös. ausgeschüttelt. SO^4H^2 löst violettroth, NO^3H erst spät. grün. Mit SO^4H^2 u. Aethylnitrit färbt es sich himbeerroth (im Spectr. Absorpt. v. 564—542 u. v. 510—502.)

Die Chinaalkaloide: Chinin, Conchinin, Cinchonin und Cinchonidin etc.

§. 249. **Allgemeines.** Wir wollen hier zunächst einige alkaloidische Stoffe folgen lassen, die erst in grösserer Dosis giftig wirken, die wir aber ihrer häufigen medicinischen Anwendung halber und der Möglichkeit wegen, dass sie einmal bei einer gerichtlich chemischen Untersuchung abgeschieden werden könnten, behandeln müssen. Diese Alkaloide kommen als wesentliche Bestandtheile der von verschiedenen Cinchona Arten gesammelten *Chinarinden* und einzelner aus ihnen angefertigter Medicamente vor. Sie werden in Form ihrer *Salze* (Sulfat, Chlorwasserstoffverbindung, Phosphat, Arseniat, Valerianat, Salicylat, Acetat, Citrat) und *Doppelsalze* (Chinino-ferrum citricum etc.) medicinisch benutzt. Der Gehalt der Chinarinden an Alkaloiden schwankt zwischen 0,5 und 10 %.

Wenn man in Folge unvorsichtigen Gebrauches beim Chinin auch einige Male bedenkliche Zufälle, ja vielleicht den Tod bei Menschen eintreten sah, so dürfte bisher noch sehr selten ein solcher Fall zur Beurtheilung einem Gerichtschemiker vorgelegt worden sein.

Ueber die **Wirkung** der Chinaalkaloide, namentlich wo sie in

grossen Dosen zur Anwendung gelangten, ist das Betreffende in den Lehrbüchern der Toxikologie einzusehen. Als **Dosis letalis** für Chinin nimmt man 8 Grm. an, doch sind auch grössere Gaben ertragen worden.

Kerner[1]) fand, dass das Chinin vom Magen aus schnell ins Blut übergeht, dass es in der Blutbahn grösstentheils einer Umwandlung erliegt, durch welche Hydroxylchinin entsteht. Letzteres theilt die Chlorwasser-Ammoniakreaction und die Chlorwasser-Ferridcyankaliumreaction des Chinins, fluorescirt auch wie dieses, schmeckt aber nicht mehr bitter und besitzt andere Wirkungen. Es verlässt grösstentheils (bis 90%) mit dem Harn den Körper. Geringe Mengen finden sich auch in den Faeces. Wenn man eine Zeit lang glaubte, dass Chinin vom Darme aus überhaupt nicht resorbirt werde, so hat Casim. Johannson das Unhaltbare dieser Ansicht dargethan.

Letzterer[2]) bestätigt, dass Cinchonin stärkere physiologische Wirkungen als das Chinin besitzt. Die Resorption, Vertheilung und Abscheidung erfolgt nach ihm ziemlich analog wie bei diesem. Auch das Cinchonin wird in der Blutbahn in einen Körper umgewandelt, der nicht bitter schmeckt, sich in reinem Wasser leicht, schwieriger in säurehaltigem löst, so dass es aus Wasserlösungen durch Säuren partiell gefällt werden kann. Der Körper wird z. Th. durch den Harn, in geringer Menge durch die Faeces ausgeschieden. Auch im Speichel ist er nachweisbar.

Desgleichen sind durch Hartge[3]) und Thielick[4]) die Schicksale des *Conchinins (Chinidins)* und *Cinchonidins* im Thierkörper ermittelt. Ersterer zeigte, dass Conchinin nach Einführung grösserer oder kleinerer Mengen per os bei Katzen mehrere Stunden lang im Magen und oberen Theile des Dünndarmes nachweisbar war, aber auch selbst nach Subcutananwendung im Magen. Ebenso wurden kleine Mengen im Blute, der Lunge, Niere, Leber und Galle, höchstens nur Spuren aber im Muskelfleische und im Hirn dargethan. Durch die Faeces wurden nur Spuren wieder abgeschieden, desgl. durch den Speichel. Der Harn enthielt reichlich Alkaloid, aber die Abscheidung desselben vollendete sich nur langsam. Trotzdem lässt sich behaupten, dass eine bedeutende Menge des Conchinins — wohl über 50% — im Körper derart zersetzt wird, dass die Producte nicht mehr nachgewiesen werden können. Nur ein ganz kleiner Antheil des Conchinins verlässt unzersetzt den Körper, eine grössere Menge geht in ein Alkaloid über, welches schon aus *saurer* Lösung durch Benzol und namentlich Chloroform ausgeschüttelt werden kann, nicht bitter schmeckt, aber wie Conchinin fluorescirt und auch die Farbenreactionen desselben theilt. Dem neu entstehenden Producte scheint die Fähigkeit, mit Pikrinsäure, Jodkalium, Rhodankalium kryst. Niederschläge zu geben, abzugehen. Ein mit Kaliumhypermanganat entstehendes Oxydationsproduct des Conchinins theilt die erwähnten Eigenschaften, so dass sich Chinin und Conchinin, wenn wir davon absehen, dass von letzterem im Körper grössere Mengen für unsere analytischen Hilfsmittel verschwinden, einander analog zu verhalten scheinen.

Cinchonidin zeigte bei Versuchen Thielicks ein ähnliches Verhalten. Auch hier konnte eine langsame Resorption vom Darm aus und Abschei-

---

[1]) Arch. f. Phys. Jg. 2, p. 200 und 295, Jg. 3, p. 93.

[2]) „Beitr. z. gerichtl. Chem.“, p. 96 und Johannson „Beitr. z. Kenntniss der Cinchoninresorption“. Diss. Dorpat 1870.

[3]) „Beitr. zur Kenntnis der Chinidin-(Conchinin-)Resorption“. Diss. Dorpat 1884.

[4]) „Beitr. zum ger. chem. Nachweis des Chinchonidins“. Diss. Dorpat 1884.

dung durch den Harn dargethan werden, und auch hier wurden aus Harn nur höchstens 11 % des (von Menschen) eingenommenen Cinchonidins unverändert wieder erhalten. Der Rest wird im Körper soweit zersetzt, dass vorläufig über die Producte nicht Auskunft ertheilt werden kann.

§. **250.** Ueber die **Abscheidung** der Chinaalkaloide mag hier Folgendes gesagt werden. Die Methode von Erdmann-Uslar und die Modification meiner Methode, bei der Chloroform benutzt wird, liefern die Alkaloide aus alkalischer Lösung leicht (Chinchonin geht auch aus saurer Lösung spurweise in Chloroform über). Die Methode mit Benzol liefert Chinin und Chinidin. Petroläther ist nur bei der Aufsuchung des Chinins zu gebrauchen, aber die Lösung scheidet später das Alkaloid krystallinisch ab. Die Stas'sche Methode kann für die Abscheidung des Chinins und Conchinins gebraucht werden. Das im Körper entstehende Zersetzungsproduct des Cinchonins lässt sich leichter durch Benzol gewinnen als dieses, das aus Conchinin und Chinin entstehende schon aus saurer Lösung durch Chloroform.

§. **251.** Zur **Charakteristik** der Chinaalkaloide dienen folgende *Eigenschaften*:

Chinin wird beim Verdunsten seiner Alkohol-, Aether-, Amylalkohol-, Chloroform- oder Benzollösung [1]) als amorphe, farblose Masse erhalten, die Lackmus bläuet. Es löst sich in 1670 Theilen kalten Wassers von 15° (Hesse) und in 760 Theilen kochenden Wassers. Absoluter Alkohol und Weingeist von 90° Tr. lösen es sehr leicht, Aether nimmt 4,4 % auf, Chloroform 53 %, Benzol löst bei 15° cc. ½ %, beim Sieden cc. 3,8 %. Die wässrigen Lösungen sind linksdrehend und zeigen die bekannte Fluorescenz in Blau [2]). In der Hitze sublimirt das Chinin nicht. Die Bitterkeit des Chinins wird nach Flückiger nicht mehr in Lösungen 1:100000 bemerkt.

Von **Reactionen** des Chinins sind folgende beachtenswerth:

1. Chininsalzlösungen (bis 1:5000) werden durch *Chlor-* oder *Bromwasser* in der Regel (s. unten 9) nicht gefärbt. Bringt man

---

[1]) D. h. in der Wärme. Bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, ebenso, wenn bei Siedetemperatur gesättigt und abgekühlt, liefert die Chininlösung Krystalle, in letzterem Falle eine Benzolverbindung.

[2]) Flückiger sagt darüber, dass durch dieselbe noch $^1/_{1000}$ % in Lösungen erkannt werde. Bei Gegenwart freier Säure und wenn man auf einem Hintergrund von schwarzem Papier den directen Sonnenstrahlen aussetzt, noch $^1/_{10000}$ %; falls man durch eine biconvexe Linse seitlich Licht einfallen lässt, noch $^1/_{20000}$ %. Kleinste Mengen dürfte man in schwefelsaurer Lösung erkennen, falls man durch die Linse Magnesiumlicht einfallen lässt. Vergl. auch Kerner. Bence Jones hat aus der Niere höherer Thiere einen Stoff isolirt, welcher in der Fluorescenz mit dem Chinin übereinstimmt. Er extrahirt mit sehr verdünnt schwefelsäurehaltigem Wasser, neutralisirt den filtrirten Auszug mit Natronhydrat und gewinnt das „*animalische Chinin*“ durch Ausschütteln mit Aether. Ich bin bisher bei der Untersuchung frischer thierischer Substanzen auf Alkaloide bei Anwend. von Benzol diesem Stoffe, den wir vielleicht zu den *Ptomainen* rechnen können, nicht begegnet.

aber zu einer solchen, mit wenig überschüssigem Chlorwasser [1]) versetzten, Chininlösung später Ammoniak, so fällt dieses grüne Flocken, die sich im Ueberschusse von Ammoniak zu schön smaragdgrüner Flüssigkeit lösen. Letztere Lösung wird bei genauem Neutralisiren mit einer Säure himmelblau, damit übersättigt, violett bis feuerroth. Ammoniak macht sie wieder grün. Im Spectr. der grünen Misch. sind je nach der Dicke der Schicht Roth und Violett mehr oder weniger absorb. Zuletzt bleibt nur ein grünes Band (548—509). Strychnin stört diese Reaction nicht (cfr. §. 236). Man kann die Reaction auch so anstellen, dass man das Chinin in conc. Schwefelsäure löst, dann wenig Kaliumchlorat und endlich Ammoniak zusetzt.

2. Mischt man die Lösung (bis 1:2500) in Chlorwasser mit etwas rothem Blutlaugensalz und fügt dann Ammoniak hinzu, so tritt dunkelrothe Färbung ein. Hier kann Ammoniak durch Borax oder Calciumcarbonat ersetzt werden. Mit Bromwasser, Ferricyankalium und Borax erhielt Eiloart die Reaction bei 1:60000, mit Brom, Cyanquecksilber und Calciumcarbonat bei 1:500000. Die rothgefärbte Substanz lässt sich durch Chloroform ausschütteln, sie giebt in dieser Lösung nach Kock (a. a. O.) ein Absorptionsspectrum mit einem breiten Band in Grün (586—528 μ).

3. Ueberjodsäure wird durch Chinin unter Abscheidung von Jod zerlegt, das freigewordene Jod kann durch Stärkekleister, Schwefelkohlenstoff oder Chloroform erkannt werden.

4. Aus den Lösungen des Chinins scheidet fünffach Schwefelkalium rothen terpentinartigen Niederschlag ab.

5. Cyankalium färbt die Lösungen roth.

6. Lösungen von Chininsulfat in Alkohol geben mit Jodtinctur den sehr schwerlöslichen grünschillernden krystallinischen Niederschlag von Herapathit.

7. Wässrige Lösungen *neutraler* Chininsalze werden durch Kalium- oder Ammoniumseignettesalz gefällt und geben meist nadelförmige, häufig sternförmig gruppirte krystallinische Niederschläge. Mit Rhodankalium entstehen häufig anfangs amorphe Niederschläge, welche allmählig krystallinisch werden [2]).

8. Schmilzt man Chinin mit Aetzkali zusammen, so erhält man grasgrüne Schmelze. Chinidin verhält sich ebenso, Cinchonin und Cinchonidin geben blaugrüne, Cocain grüngelbe bis bläulichrosa, Apomorphin, Sabadillin, Thebain anfangs grünliche, später gelbbraune Schmelzen. Beim Chinin soll die Reaction mit 0,5 Milligr., beim Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin mit je 1 Milligr. gelingen (Lenz).

---

[1]) Zu wenig Chlorwasser lässt grünweissen Niederschlag entstehen, zu viel nur eine gelbe Färbung. Hat man kein Chlorwasser vorräthig, so mische man $KClO^3$ (0,03) mit HCl (4—5 Tropf.), erwärme schwach, verdünne mit Wasser (ca. 5 cc.) und gebe dann Chinin in NH^3 hinzu (Bloxam's Euchlorinreact.).

[2]) In Bezug auf diese und andere mikrochemische Reactionen des Chinins und der Chinaalkaloide verweise ich auf Schrage Arch. f. Pharm. Jg. 1878 und Godeffroy Ztschr. d. allg. Oesterreich. Apoth.-Ver. Jg. 1878.

9. Mit sehr wenig Bromwasser kann Rothfärbung eintreten. Kocht man mit einem Ueberschuss, so erhält man, wenn letzterer verdunstet ist, prachtvoll grüne Fluorescenz (Eiloart).

Ueber die Empfindlichkeit des Chinins gegen die wichtigeren **Gruppenreagentien** ermittelte Jürgens, dass bei Anwendung von je 0,2 cc. einer Lösung in verdünnter Schwefelsäure JJK 1:20000 (Jodwasser 1:30000), KWJ, KQJ, P, PM, PW bei 1:20000, Bromwasser und $AuCl^3$ bei 1:10000, $PtCl^4$ bei 1:1000, Ferrocyankalium und T bei 1:100 reagiren.

Von Chininsalzen ist namentlich *das basische Sulfat* beachtenswerth. Es krystallisirt in weissen, biegsamen, seidenglänzenden verwitternden Nadeln, ist in reinem Wasser schwer, in säurehaltigem leicht löslich. Weingeist von 0,85 sp. Gew. löst etwa sein gleiches Gewicht.

Ueber das Verhalten des Chinins in Gemengen mit Morphin siehe §. 291.

§. **252. Conchinin** (Chinidin) stimmt mit dem Chinin in den meisten Eigenschaften überein. Es theilt namentlich die React. gegen Chlorwasser und Ammoniak, die noch mit 0,00002 Gr. erhalten wird, sowie Chlorwasser, Blutlaugensalz und Ammoniak (0,00002 Gr.; es kommt dabei oft zur Abscheidung von braunen Flocken). Es zeigt ferner die alkalische Reaction in wässriger Lösung, die Fluorescenz, den bittern Geschmack u. s. w.

Chloroformlösungen von Conchinin färben beim Schütteln mit wenig Chlorwasser dieses violettroth (Bromwasser ebenso). Zusatz von Ammoniak giebt dann gleichfalls grüne Mischungen. Chinin verhält sich ähnlich, scheint aber weniger empfindlich gegen das Reagens zu sein. Cinchonidin und Cinchonin theilen die Reaction nicht. Gegen conc. Schwefelsäure, Kaliumchlorat und Ammoniak verhält sich Conchinin dem Chinin ähnlich.

Die Hauptunterschiede zwischen Chinin und Conchinin liegen in der grösseren Neigung des letzteren aus alkoholischen und ätherischen Lösungen sich beim Verdunsten *krystallinisch* abzuscheiden, in dem Verhalten gegen das Licht (Conchinin wirkt *rechtsdrehend*), in der geringeren Löslichkeit des Conchinins in wässrigem Ammoniak.

Conchinin löst sich bei 10° C. in 76,4 Theilen Aether und 19,7 Theilen Alkohol von 80%. Seine Chlorwasserstoffverbindung ist in 325 Theilen Aether (bei 10°), (die des Cinchonidins weit leichter löslich). Petroleumäther löst nur das amorphe Conchinin und auch das nur sehr spärlich.

Von Chinin und Cinchonidin unterscheidet sich das Conchinin endlich dadurch, dass es durch Seignettesalz nicht gefällt wird, vom Cinchonin aber insofern, als in seinen neutralen Lösungen (höchstens bei 1:200) *eine genau neutralisirte Lösung von Jodkalium weissen pulverig-krystallinischen Niederschlag hervorbringt.*

In Lösungen in je 1 Tropf. schwefelsäurehaltigen Wassers (1:80) wurden von Hartge Niederschläge erhalten mit JJK, P, KQJ bei 1:20000; KWJ, KKJ, PM, PW, $AuCl^3$ bei 1:10000; mit T, BBK, $HgCl^2$ bei 1:5000, mit $PtCl^4$ bei 1:1000: mit Kaliumbichromat, Ferrocyankalium bei 1:200, mit Rhodankalium erst in etwas concentrirterer Lösung.

§. **253. Cinchonin** unterscheidet sich vom Chinin und Conchinin durch folgende Eigenthümlichkeiten:

Es krystallisirt (aus alkoholischer Lösung) leicht in Nadeln des zwei- und eingliedrigen Systems. Auch aus wässrigen Lösungen seiner Salze wird es durch Basen in wasserfreien Krystallen abgeschieden. Es ist sublimirbar bei 220°; geschmolzen bei 150° C., erstarrt es beim Erkalten wieder krystallinisch. Es ist *rechtsdrehend.* In Wasser löst es sich schwer[1]) (bei + 10°

---

[1]) Dagegen ist das basische Sulfat weit leichter als das des Chinin in Wasser löslich.

in 3810 Theilen und in 2500 siedendem). Weingeist von 0,95 sp. Gew. nimmt nach Parfenow $^1/_{2500}$ auf, solcher von 0,852 sp. Gew. bei + 20° C. 0,79%, bei Siedehitze bedeutend mehr. Absoluter Alkohol nimmt bei 17° C. 0,8% auf. Aether von 0,7305 sp. Gew. löst bei + 20° C. 0,29% (nach Hesse). Parfenow brauchte 1181 Th. alkoholfreien Aethers, um 1 Th. Cinchonin zu lösen, desgl. 371 Th. absol. Chloroforms. Chloroform löst nach Oudemans 0,28%, alkoholhaltiges mehr. Petroläther löst nur, solange Cinchonin amorph, Spuren, *Benzol löst es in der Wärme, scheidet aber beim Erkalten fast sämmtliches Cinchonin krystallinisch ab. Die wässrigen Lösungen der Cinchoninsalze fluoresciren nicht.*

Cinchonin, in Chlorwasser gelöst, wird mit Ammoniak weiss gefällt, die Farbenreact. des Chinins theilt es nicht. Vgl. auch §. 251.

Die Empfindlichkeit gegen *Gruppen-Reagentien* ist folgende: KQJ giebt selbst noch in $^1/_{10}$ cc. bei 1:500000 Opalescenz, bei 1:400000 giebt es schwache Trübung. Ebenso wirkt KWJ. P giebt bei 1:200000 geringe Trübung, die bei Ueberschuss des Reagens schwindet. $AuCl^3$ giebt bei 1:200000 erkennbare, schwache Trübung. KKJ liefert bei 1:50000 starken Niederschlag, bei 1:100000 erst allmählich eine Trübung. Gerbsäure bewirkt bei 1:40000 erst nach etwa einer Minute schwache Trübung. $HgCl^2$ wirkt nur bei 1:10000 noch schwach, Palladiumchlorür und Platinchlorid bei 1:500. Kaliumbichromat giebt auch in Solutionen 1:500 keine Trübung mehr. Bei diesen Proben war das Alkaloid in verdünnter SO^4H^2 (1:50) gelöst. Jodtinctur fällt aus den salzsauren Lösungen des Cinchonins braunen, bald krystallinisch werdenden Niederschlag. Auch JJK präcipitirt (1:500000). Letzterer Niederschlag wird durch unterschwefligsaures Natron entfärbt und Cinchonin daraus abgeschieden.

Sonstige Reactionen:

1. Ueberjodsäure wird durch Cinchonin unter Abscheidung von Jod zerlegt.
2. Chlorkadmium giebt weissen, krystallinisch werdenden Niederschlag,
3. Gelbes Blutlaugensalz (es darf kein Überschuss an Säure vorhanden sein) gelblich weissen Niederschlag, der beim Erwärmen verschwindet und nach dem Erkalten wiederum (krystallinisch) auftritt (Chinin nur amorphen Niederschlag). In Lösungen 1:500 bleibt er aus.
4. Rhodankalium fällt (aus wässriger Lösung) weissen käsigen Niederschlag, beim Stehen krystallinisch werdend, beim Erhitzen sich lösend, in Alkohol leichtlöslich (bei 1:500 nicht mehr). Die Reaction gegenRhodankalium verwenden Stoddart und Schrage zu einer Unterscheidungder verschiedenen Chinaalkaloide. Man soll einen Tropfen der neutralen Alkaloidsalzlösungen auf dem Objectträger mit wenig sehr conc. Rhodankaliumlösung (1:1) zusammenbringen und nach Ueberdecken mit dem Deckgläschen ca. 30 Minuten stehen lassen. Es sollen dann Chininsalze isolirte sternförmige Drusen aus spiessigen Krystallen, Cinchoninsalze Gruppen fächerförmiger Drusen aus derberen Krystallnadeln bilden, welche allmählig das Gesammtbild eines „Equisetum oder einer Grasfläche“ darbieten. Conchininsalze geben ölige, allmählig erstarrende Tröpfchen, perlschnurartig an einander gereiht.
5. Fünffach-Schwefelkalium fällt weissen Niederschlag.
6. Leimlösung wird durch Cinchonin nicht präcipitirt.

§. **254. Cinchonidin** hat bisher gleichfalls noch keine charakteristischen Farbenreactionen erkennen lassen. Dass es, ebenso wie Chinin, durch Seignettesalz gefällt wird (bei 1:1000), wurde schon hervorgehoben. *Durch diese Eigenthümlichkeit und sein Linksdrehungsvermögen unterscheidet es sich von dem isomeren Cinchonin.* Vom Chinin kann es auch dadurch unterschieden und getrennt werden, dass es eine leichtlösliche Herapathitver-

---

[1]) Gallussäure präcipitirt nicht.

bindung giebt[1]). Beim Verdunsten seiner Chloroformlösungen hinterbleibt Cinchonidin häufig in Prismen und Nadeln. Hinsichtlich seiner *Empfindlichkeit gegen* **Gruppenreagentien** ermittelte Thielick, dass aus je einem Tropfen Lösung in verdünnter Schwefelsäure (1:80) durch JJK und KQJ noch $^1/_{200000}$ Grm., durch P (bald kryst. werdender Niederschlag), KWJ, PM, PW, KKJ, T, BBK noch $^1/_{100000}$ Grm., $AuCl^3$ $^1/_{20000}$ Grm., $PtCl^4$, Rhodankalium $^1/_{10000}$, Kaliumbichromat $^1/_{5000}$, $HgCl^2$ $^1/_{200}$ Grm. gefällt werden. Vergl. auch §. 251.

Bei *Fröschen* bewirkten 5 Milligr. Verlangsamung und Unregelmässigkeiten der Respiration und erst 10—15 Miligr. den Tod durch Respirationslähmung.

§. **255.** Eine **Trennung des Chinins vom Strychnin und Brucin** kann mit Hülfe der leichteren Löslichkeit des ersteren in absolutem Alkohol geschehen. *Conchinin* verhält sich dem Chinin ähnlich, doch ist hier das verschiedene Verhalten gegen Petroläther in Betracht zu ziehen. Uebrigens kann *Strychnin und Brucin vom Chinin und Cinchonin* auch auf Grundlage der Neigung der letzteren, aus kalter schwefelsaurer Lösung durch saures kohlensaures Natron sogleich gefällt zu werden, getrennt werden.

§. **256.** Die **Beständigkeit** der Chinaalkaloide ist jedenfalls bedeutend geringer, als die des Strychnins. Schon nach kurzer Zeit zersetzen sich die wässrigen Lösungen ihrer Salze, oft unter Braunwerden und Abscheidung brauner Massen.

Indessen liess sich doch aus Mischungen von 0,02 Grm. Cinchoninsulfat in 100 cc. Blut nach einem Monat Alkaloid wiedergewinnen. Conchinin widerstand in Mischungen mit Harn, Blut und Speisebrei bei Zimmertemperatur 10 Wochen, in Thierleichen $4^1/_2$ Wochen zum Theil der Fäulniss, Cinchonidin in künstlichen Mischungen mit Blut, Harn, Speisebrei circa 6 Wochen.

§. **257.** Das in Chininfabriken als Nebenprodukt gewonnene und hie und da in der Medicin benutzte **Chinioidin** kann als ein Gemenge von Diconchinin, Dicinchonin und anderen Alkaloiden angesehen werden. Chinioidin ist braun, in reinem Wasser unlöslich, in schwefelsäurehaltigem leicht löslich, auch in Alkohol und Aether löslich. Beim Neutralisiren der sauren wässrigen Lösung fällt es theilweise aus. Aus saurer Lösung lässt es sich mittelst Benzol etc. nicht völlig fortnehmen und nach Neutral. mit NH^3 kann man einen anderen Theil in Benzol überführen. Es schmeckt intens. bitter. Ueber das Verhalten gegen PM siehe §. 226, über ein chinioidinartiges *Ptomain* §. 230.

Ueber das **Chinamin** ermittelte Grünberg[1]), dass es aus sauren wässr. Lösungen nicht, aus ammoniak. leicht durch Petrolaether, Benzol etc. ausgeschüttelt werden kann und beim Verd. ersterer Lös. kryst. hinterbleibt. In SO^4H^2 halt. Lös. giebt es mit KWJ bei 1 : 40000 Trüb., PM und PW bei 1 : 20000 Opalsc., mit KQJ bei 1 : 20000, mit KKJ bei 1 : 10000., mit $PtlC^4$ erst bei 1 : 100 Trüb. Fällt man mit $AuCl^3$, so färbt sich der anf. weisse Niederschl. bald dunkel und die Flüss. wird dann roth (1 : 15000). In SO^4H^2 löst es sich farbl., ein Zusatz von NO^3H, $K^2Cr^2O^7$, $KClO^3$ oder Hypermanganat färbt dann orange ($^1/_{10}$ Milligr.). Schreibt man mit stark SO^4H^2 kalt. Lösung auf Papier und setzt dann den Dämpfen von Cl^2O aus, so wird die Schrift olivenfarben, später blauschwarz, auf Wasserzusatz roth. Chinamin ist schwer in Wasser, leicht in Alkoh., in warmen Aether und Benzol lösl.

Cinchonamin, das vorzugsweise in der Rinde von Remijia Purdieana vorkommt und welches Reizerscheinungen der Hirnkrampfcentren hervor-

---

[1]) Vergl. über die Umstände, unter denen der Versuch zweckmässig ausgeführt wird, Parfenow's „Chem. pharm. Untersuch. der braunen Chinarinden der Dorpater Sammlung". Diss. Dorpat 1885.

rufen soll, wird nach meiner Meth. aus sauren Lös. nicht, aus ammoniakal. spurweise durch Petroläther, leichter durch Benzol etc. ausgeschüttelt. Charakteristisch ist sein Verh. gegen NO^3H, mit welcher es bekanntlich kryst. Niederschlag (0,00025 Grm.) giebt. In SO^4H^2 löst es sich anfangs farblos, Zus. von Selensäure macht dann grün. Durch $PtCl^4$ wird es nur in conc. Lös. — krystallin. — gefällt (Grünberg).

Cuprein aus Remijia pedunculata konnte Grünberg nicht aus saurer Lös. ausschütteln, aus ammoniak. am Besten durch Chlorof. Es wird durch KWJ, KQJ, PM bei 1 : 40000, durch P. und $AuCl^3$ 1 : 30000, durch PW. 1 : 20000, $PtCl^4$ 1 : 500 gefällt. Seine alkoh. Lösung wird durch Fe^2Cl^6 rothbraun. Die Thalleiochinreact.[1]) des Chinins (auch Bloxam's Euchlorin-react.) theilt es, bei der Vogel'schen Probe giebt es braunen Niederschl. (in Chlorof. schwerlösl.). Seignettesalz fällt bei 1 : 1000 nicht, in conc. Lös. entsteht kryst. Niederschlag. K^2S^5 fällt gelb; $CdCl^2$ und KCy reagiren nicht. Bei der Rhodankaliumreact. Schrage's gab Cuprein nur langsam kryst. Abscheid. ähnlich der des Chinins. Cuprein ist in Wasser und in Alkohol leicht, in Aether, Chlorof., Benzol schwerer lösl.

Hydrochinin geht aus saurer Lös. spurweise in Chloroform, aus ammoniakal. schon in Petroläther über (Rückst. kryst. ebenso beim Benzol). Es theilt die Thalleiochin- und Vogel'sche React. des Chinins, giebt aber bei Schrage's Rhodanreact. meist nur amorphe Abscheidungen (Grünberg).

Cinchotenidin geht aus saurer und ammoniak. Lös. in Chloroform und in geringerer Menge in Benzol über. Es wird durch Ag-, Cu-, Pb-Salze gefällt und giebt mit $PtCl^4$ orangerothen kryst. Niederschlag (Grünberg).

Cinchotenin verhält sich gegen Ag-, Cu-, Pb-Salze wie das vorige und wird auch in ähnlicher Weise ausgeschüttelt (amorph.). Mit Rhodankalium wird es nicht gefällt.

Hydrocinchonin aus China cuprea verhält sich beim Ausschütteln ähnlich, es ist schwerl. in Alkohol, Aether, Benzol und giebt mit starker NHO^3 nach Wasserzusatz Niederschlag von Tetranitrohydrocinchonin.

Emetin.

§. **258.** Der wirksame Stoff in der *Brechwurzel* (Cephaelis Ipecacuanhae Willd.) ist ausserdem auch wohl noch in anderen brechenerregenden Droguen vorhanden. Die officinelle Ipecacuanha enthält cc. 3 %.

Wenn auch Vergiftungen an Menschen bisher mit diesem Stoffe wohl nicht versucht worden sind, so kann derselbe dennoch hier nicht übergangen werden, da er in Form von Brechmitteln häufig gerade bei vermutheten Vergiftungen dargereicht wird und leicht bei Untersuchung des Erbrochenen, welches ja bei so manchen Vergiftungsuntersuchungen ein wichtiges Object bildet, abgeschieden werden könnte[2]).

Emetin kann bei der von mir angegebenen Abscheidungsmeth. gewonnen werden. Es geht aus alkalisch gemachter Lösung in Petroläther, Benzol, Chloroform über. Es wäre demnach zu-

---

[1]) Der grüne Farbst. wird durch Aether oder Chlorof. ausgeschüttelt (Grünberg). Beim Hydrochinin lässt er sich auch durch Benzol ausschütteln.

[2]) Einen solchen Fall siehe Beitr. z. ger. Chem., p. 164.

nächst bei Einhaltung des im §. 225 besprochenen Ganges Gelegenheit zu *Verwechselung mit Strychnin, Brucin, Chinin, Veratrin* etc. geboten. Um dieser vorzubeugen, ist beachtenswerth, dass das Emetin in absolutem Alkohol und nach Podwyssotzki auch in Aether leicht löslich ist und dadurch vom *Strychnin* sich trennen liesse. Es wird ferner, wo es mit Hülfe von Schwefelsäure in Wasser gelöst worden ist, aus dieser Lösung durch Ammoniak sogleich gefällt, und im Ueberschuss desselben nicht gelöst, was zur Trennung von *Brucin* und *Chinin* Gelegenheit bietet. Vom *Chinin* unterscheidet es sich dadurch, dass es, mit Chlorwasser und Ammoniak behandelt, nicht grün wird, vom *Veratrin* durch das Ausbleiben der rothen Färbung, wenn es mit concentrirter Schwefelsäure übergossen wird. Aus concentrirten wässerigen Lösungen mit *Veratrin* kann man durch Fällen mit saurem kohlensauren Natron das Emetin fortschaffen.

§. **259. Eigenschaften.** Das *Emetin* kommt als weisses Pulver in den Handel. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in warmem etwas, in Alkohol, Chlorof., Aether leicht, in Benzol schwerer löslich. Die wässrige Lösung soll kein Rotationsvermögen besitzen. Emetin schmeckt unangenehm kratzend; es reagirt alkalisch. Bei 62°—65° schmilzt es. Ebenso wie durch Ammoniak wird es auch durch Kali, neutrales und saures kohlensaures Natron aus schwefelsaurer Lösung fast vollständig gefällt. Seine Salze sind wenig beständig, meist ohne Neigung zum Krystallisiren[1]).

Nach Podwyssotzki ist das käufliche Emetin mit Zersetzungsproducten einer Gerbsäure. welche das Alkaloid in der Ipecacuanha begleitet, auch wohl mit Producten einer Zersetzung des Alkaloides selbst, gemengt. Das von ihm als Emetin beschriebene Alkaloid weicht deshalb bedeutend in seinen Eigenschaften vom käufl. ab. Wo es rein vorliegt, löst es sich z. B. nach Podwyssotzki in concentr. Schwefelsäure farblos, in Fröhde's Reagens braun und diese Lösung wird nach Podwyssotzki mit concentr. Salzsäure blau.

Da nun bei *Bearbeitung von Ipecacuanha* nach meiner Methode das Alkaloid nicht rein isolirt wird, so hat man hier die Fälle, wo Emetin aus Ipecacuanha gewonnen wurde und wo es rein vorliegt, auseinander zu halten. Für ersteren Fall bemerke ich, dass das Alkaloid beim Uebergiessen mit Fröhde's Reagens sich fast augenblicklich mit schön rother Farbe, die sich bald in braungrün ändert, auflöst (bei $^1/_{150}$ Milligr. schwach erkennbar).

Die braungrüne Färbung, mit welcher sich dies Emetin in Schwefelsäure löst, wird ebenfalls bei $^1/_{150}$ Milligr. beobachtet.

Die grüne, später in Gelb übergehende Lösung dieses (nicht des reinen) Emetins in Erdmann's Reagens konnte noch mit $^1/_{100}$ Milligr. erlangt werden.

JJK und PM fällen noch in Lösungen 1 : 25000, für KWJ, KQJ, KKJ ist die Verd. 1 : 25000 die äusserste, bei welcher Niederschl. erkannt wird. $AuCl^3$ und $PtCl^4$ fällen 1 : 2500, $HgCl^2$ 1 : 1000, P 1 : 25000, T 1 : 5000. Chromsaures Kali ist ebenso empfindlich, doch muss der Ueberschuss des Reagens vermieden werden. Rhodankalium liefert erst in Lösungen 1 : 2500, Kaliumeisencyanür kaum bei 1 : 1000 Niederschlag.

---

[1]) Vergl. Lefort im Journ. de Pharm. et de Chim. T. 9 (1869), p. 117 u. 271. — Podwyssotzki in der Pharm. Ztschr. f. Russl. Jg. 1880, p. 1. Kunz im Arch. f. Pharm. Jg. 1887, p. 461.

Ein Gemenge von Schwefelsäuretrihydrat und Salpetersäure löst das Emetin farblos (Untersch. zwischen Brucin und Emetin). In Gemengen von 0,1 Milligr. *Emetin* und 0,02 Milligr. *Brucin* wurde die Reaction des letzteren noch sehr befriedigend beobachtet, bei 0,01 Milligr. Brucin spurweise.

Die oben beschriebene Reaction des unreinen Emetins gegen Fröhde's Reagens ist noch erkennbar, wenn Gemenge von 0,1 Milligr. Brucin mit 0,02 Milligr. Emetin vorliegen.

Bei sehr geringen Mengen *Emetin* und *Strychnin* genügt Alkohol nicht, um eine Trennung zu bewerkstelligen. Man kann beide Alkaloide ohne vorherige Trennung neben einander darthun. Versetzt man Misch. von unreinem Emetin und Strychnin mit Schwefelsäuretrihydrat und kleinen Mengen Bichromat, so tritt zunächst die blaue Farbe, die dem Strychnin zukommt, nicht ein. Die Flüssigkeit wird braunroth, erst auf Zusatz neuer Mengen des Bichromates beobachtet man die Strychninreaction, die man so noch deutlich in Gemengen von 0,1 Milligr. Emetin mit 0,01 Milligr. Strychnin erkennen kann.

Auch in Gemengen von 0,1 Milligrm. käufl. Emetin mit 0,1 Milligrm. *Caffein* zeigt Fröhde's Reagens das erstere an, während die Murexidprobe des Caffeins durch grössere Mengen Emetin gestört wird. Erst wenn das Caffein in zehnfacher Menge vorhanden war, konnten wir sie beobachten.

Da die chemischen Erkennungsmittel für Emetin mangelhaft, so wäre wünschenswerth durch **physiol. Versuche** seine Gegenwart darzuthun. Leider ist der Frosch nicht gerade sehr empfindlich gegen das Gift. 1 Milligrm. (käufl.) Emetin, in 0,1 cc. Wasser gelöst, bewirkten bei subcutaner Anwendung nur geringe Steigerung der Respiration. Mit 2 Milligrm. in gleichstarker Lösung erzielten wir innerhalb 20^{m} Unruhe. Das Thier öffnete den Mund und liess ihn $1-2^{m}$ geöffnet. Sodann folgten Brechbewegungen, die sich während der nächsten 3^{h} 13—15 mal wiederholten. Nachdem die Würgbewegungen aufgehört hatten, wurde auch die Respiration ruhiger, indessen schien das Thier jede unnöthige Bewegung zu meiden. Erst etwa 36^{h} nach der Application schien die Wirkung völlig aufgehört zu haben. Beim Veratrin zeigen sich die Brechbewegungen schon nach 0,004 Grm. Vielleicht wäre bei kleinen Säugern mehr zu erreichen.

Bei mit Emetin oder Ipecacuanha vergifteten Thieren fand Pander das Gift, wenn der Tod schnell eintrat, noch im Magen und im Erbrochenen. In letzterem selbst nach Subcutaninjectionen, bei denen auch die örtlichen Wirkungen, welche die Magenwand nach Einwirkung von Emetin erleidet, erkannt wurden. Im Darme und den Faecalmassen wurde das Gift mehrmals aufgefunden. Blut und Leber liessen mitunter noch Emetin nachweisen, Nieren, Milz und Gehirn meistens nicht. Im Harne ist das Emetin bald nach der Darreichung aufzufinden [1]).

Bei mit Emetin Vergifteten möge man auf die starke Entzündung achten, die das (käufliche) Alkaloid an den Magen- und Darmwandungen, auch in der Niere und Blase hervorruft.

Die Haltbarkeit des Emetins ist nicht bedeutend. In einem Gemische von 2 Milligrm. Emetin und 100 cc. Blut war nach dreiwöchentlichem Stehen bei Zimmertemperatur das Alkaloid nicht mehr nachzuweisen.

Caffein (Thein) und Theobromin.

§. **260. Allgemeines.** Aehnliche Gründe als diejenigen, welche die Aufnahme der Chinaalkaloide veranlassten, werden auch eine kurze Besprechung dieser resp. im *Thee* (bis 3 %), *Caffee* (bis 2 %), *Kola* (bis 2,5 %), *Maté* (bis 1 %), *Guarana* (bis 5 %) und

---

[1]) Vergl. a. a. O. und Beitr. z. gerichtl. Chem., p. 207.

Cacao (bis 1,6 %)[1]) vorkommenden Pflanzenbasen rechtfertigen, trotzdem auch sie bei höheren Thieren, erst in verhältnissmässig bedeutenden Dosen Vergiftungssymptome veranlassen. Ueber ihre Schicksale nach Einführung in den Thierkörper wissen wir Folgendes:

Strauch hat[2]) bei Anwendung sehr grosser Caffeinmengen Uebergang des Alkaloides in den Harn bewiesen. Man hat aus diesen und einigen Mittheilungen Schwengerts gefolgert, dass jeder Caffee- oder Theetrinker im Harn Alkaloid haben müsse. Experimente Neubauer's und Almén's, die ich wiederholt habe, bewiesen aber, dass die gewöhnlich consumirten Dosen von Caffee und Thee kein Caffein in den Harn bringen. Diese scheinbaren Widersprüche sind durch Schneider[3]) gehoben. Letzterer beweist, dass kleinere Mengen *Caffein* im Körper von Katzen und Menschen verschwinden (bei gew. Lebensweise war bei einem Manne von 55 Kilo Körpergewicht nach 0,3 Grm. kein Caffein im Harn aufzufinden, ebenso bei einer Katze von 3100 Grm. Gew. nach 0,02 Grm.); sobald aber eine gewisse Grenze überschritten, tritt der Ueberschuss des Alkaloides im Harne wieder auf. Gesteigerte Diurese bewirkt, dass weniger Caffein im Körper zersetzt wird. Die Abscheidung unzersetzten Caffeins beginnt bald nach der Einführung und vollendet sich schnell (5—6 Stunden). In den Faeces war Caffein nicht aufzufinden. Nach einem Aufguss auf 20,5 Grm. Caffee (ca. 0,25 Grm. Caffein) hatte ein erwachsener Mensch kein Caffein im Harn, nach 34 Grm. Caffee (ca. 0,4 Grm. Caffein) wohl, nach einem Aufguss (360 cc.) auf 2,5 Grm. Theeblätter (0,05 Grm. Caffein) war der Harn caffeinfrei, nach 900 cc. Aufguss auf 5 Grm. Blätter (Diurese) enthielt der Harn geringe Mengen, nach 1500 cc. Aufguss auf 10 Grm. Thee (0,2 Grm. Alkaloid) reichlich unzersetztes Caffein.

In Bezug auf das *Theobromin* hat Schneider Aehnliches ermittelt, nur wird es langsamer resorbirt und deshalb bleibt der Harn länger theobrominhaltig. Nach 0,2 Grm. Theobromin wurde bei einem Erwachsenen bei gew. Lebensweise der Harn frei von Theobromin, bei Diurese und nach 0,3 Grm. theobrominhaltig gefunden.

§. **261. Abscheidung.** Für diese beiden mit einander homologen Alkaloide ist die grosse Neigung beachtenswerth, bei erhöhter Temperatur zu sublimiren, ferner die geringe Neigung, die sie besitzen, sich mit Säuren zu Salzen zu combiniren.

Nach der von mir empfohlenen Abscheidungsmethode erhalten

---

[1]) Thee enthält auch geringe Mengen des mit dem Theobromin isomeren *Theophyllin* (Dimethylalloxan), welches, mit Chlorwasser verdunstet, scharlachrothen, mit NH^3 violett werdenden Rückstand liefert. Cacao soll auch kleine Mengen Caffein enthalten.

[2]) Vierteljahrsschr. f. pr. Pharm. Bd. 16, p. 174. Vergl. auch Coppola im Chem. Centralbl. Jg. 1887, p. 1209.

[3]) „Ueber die Schicksale des Caffeins und Theobromins im Thierkörper und den Nachw. des Morphins im Harn". Diss. Dorpat 1884. Vergl. auch Dragendorff in d. Pharm. Ztschr. f. Russl. Jg. 1884.

wir aus *saurer* und auch ammoniakalischer Lösung Caffein durch mehrmaliges Ausschütteln mit Benzol, Chloroform, Amylalkohol vollständig. *Theobromin geht weder aus saurer noch alkalischer Lösung in Benzol über, wohl aber in Amylalkohol oder Chloroform aus saurer wässriger Lösung* (nicht ammoniakalischer). Wollen wir *Caffein* aufsuchen, so haben wir uns an die Benzollösung zu halten, die bei der Ausschüttelung des aus dem Object dargestellten sauren wässrigen Auszuges erlangt wird. 0,00005 Grm. in 600 cc. Harn können so noch isolirt werden. *Caffein scheidet sich aus der Chloroform- oder Benzollösung in langen nadelförmigen Krystallen ab.* Soll auf *Theobromin* Rücksicht genommen werden, so würde man nach der Erschöpfung des sauren Auszuges mit Benzol eine Extraction mit Chloroform vornehmen [1]). 0,001 Grm. Theobromin in 100 cc. Harn kann so noch nachgewiesen werden. Das genannte Lösungsmittel hinterlässt Theobromin beim Verdunsten mitunter krystallinisch, aber nicht so schön krystallisirt als Caffein. Durch Petroleumäther werden beide Alkaloide weder der sauren noch alkalischen Lösung entzogen.

Vermuthet man in ein und demselben Untersuchungsobjecte *Caffein und Theobromin*, so möge man zuerst durch Ausschütteln der sauren Auszüge mit Petroläther eine Reinigung derselben vornehmen, dann ammoniakalisch machen, Caffein mit Benzol extrahiren, darauf wieder ansäuern und nun Theobromin mit Chloroform ausschütteln.

§. **262.** Das **Caffein** kann an folgenden **Eigenschaften** erkannt werden:

Es krystallisirt in weissen nadelförmigen 6seitigen Säulen, schmeckt schwach bitter, reagirt kaum alkalisch, schmilzt bei 230°, 5 C., sublimirt schon bei 180° (Siedep. 384°)[2]). Es löst sich in kaltem (in 98 Theilen), leicht in heissem Wasser, krystallisirt aus dieser Lösung wasserhaltig. Weingeist von 85 % Tr. löst 4 % (bei 20° C.), wasserfreier Alkohol und Benzol nehmen weniger auf. Aether löst etwa 0,2 %, Benzol, Amylalkohol und Chloroform lösen beträchtliche Mengen.

Verdünnte Säuren lösen Caffein, die Lösungen werden durch Kali etc. nicht getrübt; Ammoniak und verdünnte Kalilauge nehmen mehr Caffein als reines Wasser auf. Caffein wird für sich und in Form einiger Salze, auch Doppelsalze mit Salicyl- und Benzoesäure und Na etc. angewendet[3]).

Reactionen:

1) *Caffein, mit Chlorwasser (oder einem Gemisch von verdünnter Salzsäure und chlorsaurem Kali) erwärmt, so dass die*

---

[1]) Es müssen mehrmals neue Mengen des Benzols resp. Chloroforms angewendet werden, um alles Alkal. in Lösung zu bringen.

[2]) Beim Brennen des Caffees geht das Caffein nur zu ca. $^1/_3$ fort; in schwarzem Caffee, wie derselbe z. B. bei Alkaloidvergiftungen als Antidot gereicht wird, kann man das Caffein leicht darthun.

[3]) Die neuerdings unter dem Namen *Symphorol* empfohlenen Medicamente (Caffeinsulfonsäure an Na, Li oder Sr gebunden) lassen regenerirtes Caffein aus sauren Lös. durch Benzol gut ausschütteln, sie geben die Murexidreaction ähnlich dem Caffein, von welchem sie sich durch den Gehalt an S. unterscheiden. Mit $AgNO^3$, $PtCl^4$, $HgCl^2$, $HgCy^2$ geben sie keine Reaction. Vergl. Leuzinger „Beitr. z. ger. Nachw. einiger Arzneimittel". Diss. Dorpat 1894.

Flüssigkeit allmählig verdunstet, hinterlässt eine rothbraune Masse, welche mit Ammoniak eine prachtvoll purpurviolette Farbe annimmt. Am besten verdunstet man die mit Chlorwasser [1]) erhaltene Flüssigkeit *nicht* auf dem Wasserbade, sondern im Luftbade. Sollen sehr kleine Mengen aufgefunden werden, so kann man das Chlorwasser auch bei Zimmertemperatur verdunsten lassen, dann kurze Zeit im Luftbade bei 100° erwärmen. Auf den Rückstand lässt man *sehr verdünnte* Ammoniakflüssigkeit einwirken, um die Rothfärbung zu erlangen. Im Spectr. Absorpt. in Grün (566—484) mit den Maxim. bei 536 (Brasche). Bei der Murexidprobe der Harnsäure, die sich nicht ausschütteln lässt, ist es ebenso. Auch mit einer Lösung von Strontiumacetat kann man die Rothfärbung erhalten. Ueberschuss von Ammoniak hebt die Reaction wieder auf.

2) Wird Caffein mit rauchender Salpetersäure erwärmt und dann die Flüssigkeit verdunstet, so hinterbleibt ein rothgelber Rückstand, der sich gegen Ammoniak wie der vorige verhält. Verdünnte Salpetersäure giebt, je nach der Concentration, verschiedene Zersetzungsprodukte. Die ersterwähnte Caffeinreaction ist bei Gegenwart von Brucin und Emetin gestört. Strychnin hindert nicht, so dass noch 0,00005 Grm. Caffein bei Gegenwart von 0,0005 Grm. Strychnin nachzuweisen sind (conf. §. 259 und 261).

3) Aus conc. Lösungen des Caffeins fällt salpetersaures Silber kugelig-krystallinischen Niederschlag.

4) Sublimat fällt Krystallmassen, die sehr charakteristisch sind. Mit diesen Krystallen lässt sich später auch die erwähnte Murexidprobe machen.

5) Chlorpalladium fällt gelben, schuppigen Niederschlag.

6) Alkoholische Lösung von Caffein giebt mit Quecksilbercyanid krystallinischen Niederschlag.

Mit den meisten Gruppenreagentien, welche andere Alkaloide fällen, giebt Caffein und Theobromin wenig schwerlösliche oder nur allmählich und in recht conc. Lösungen entstehende Niederschläge. Ersteres gilt vom PM, PA, KWJ (Theobromin kryst.), JJK, letzteres vom KQJ, KKJ, $PtCl^4$ und $AuCl^3$ (letztere beide mit Caffein allmähl. kryst. N.), KCr (mit Theobromin amorph N.). Farbenreactionen mit SO^4H^2 etc. geben die beiden Alkaloide nicht.

Will man nachweisen, dass das abgeschiedene Caffein aus *Guaranapaste* stammt, so kann man vielleicht die von Schär gemachte Beobachtung verwenden, dass angesäuerte (nicht die alkalischen) Guaranaauszüge beim Ausschütteln mit Aether eine Substanz abgeben, welche in conc. SO^4H^2 mit gelblicher Färbung aufgenommen wird. Fügt man der Mischung dann ein gl. Vol. Fröhde's Reag. hinzu, so wird sie kirschroth und rothviolett. $SO^4H^2 + KNO^3$ oder KNO^2 nimmt zu rothbrauner Lös. auf, SO^4H^2 + Titansäure (conf. Morphin §. 291) geben eine chocoladenbraune ins Röthliche spielende Färbung ähnlich Morphin, ebenso SO^4H^2 und bas. Wismuthnitrat. Auch gegen Ferricyank. und Fe^2Cl^6 wirkt diese Subst. wie Morphin und

---

[1]) Von Chlorwasser darf kein grösserer Ueberschuss angewendet werden. Die Chlormenge desselben sollte nicht das $1^1/_2$- bis 3fache der Caffeinmenge übersteigen. Unter diesen Umständen kann man noch Reactionen mit 0,000025 und auch 0,00001 Grm. Caffein erlangen.

manche Ptomaine, reducirend. Einer Verwechselung mit Morphin ist durch die Art, wie sie gewonnen wird, vorgebeugt.

§. 263. **Theobromin** bildet ein farbloses Krystallpulver. Es ist bitterer als das Caffein, sublimirt zwischen 290—295° C., ist selbst in heissem Wasser, in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform schwer löslich und in warmem Amylalkohol etwas leichter, in Petroleumäther nicht löslich. Treumann bestimmte die Löslichkeit in heissem Wasser zu 1:148,5, in kaltem 1:1600, in siedendem abs. Alkohol 1:422,5, in kaltem 1:4284, in siedendem Chloroform 1:105. Süss konnte bei gew. Temp. in 100 Th. abs. Alkohol 0,006, in ebensoviel Aether 0,0045, Chlorof. 0,024, Benzol 0,0015 lösen.

Auch Theobromin wird häufig als Doppelsalz mit Salicyl- oder Benzoesäure und Natron medic. verwendet [1]).

In verdünnten Säuren löst es sich; seine Salze werden schon durch Wasser zerlegt.

Gegen Chlorwasser und Ammoniak verhält es sich ganz so wie Caffein. Auch das Spectr. ist das gleiche.

Sonstige Reactionen:

1) Mit verdünnter Schwefelsäure und Bleisuperoxyd (nicht zu lange) gekocht, *soll* es eine (filtrirt) farblose Flüssigkeit geben, welche die Haut rothbraun färbt und mit Magnesia indigblaue Farbe annimmt (?)

2) Kochendes Barytwasser entwickelt kein Ammoniak aus Theobromin.

3) Salpetersaures Silber verhält sich im Allgemeinen gegen Theobromin ebenso wie gegen Caffein. Sublimat giebt zwar auch einen Niederschlag, doch muss alkoholische Lösung des Theobromins angewendet werden.

In Mischungen mit Harn, Blut, Speisebrei etc. widerstanden Theobromin und Caffein bei Zimmertemperatur 6 Wochen lang der Fäulniss.

Cocain.

§. **264. Nachweis etc.** Dieses Alkaloid der sogen. Cocablätter von Erythroxylon Coca [2]) findet häufig Anwend. in der Therapie und wird auch ähnlich Morphin oft missbraucht, so dass schon mehrere tödliche Vergiftungen beobachtet wurden. Bei Anwendung meines Untersuchungsverfahrens liess sich Cocain aus saurer Lösung durch Petroläther, Benzol, Chloroform nicht, aus *ammoniakalischer* Solution aber schon ziemlich leicht durch Petroläther, besser Benzol und Chlorof. isoliren.

Cocain bildet farblose, alkal. reagirende monokl., bei 98° schmelzende Prismen, bitterlich schmeckend und die Zungennerven betäubend. Es ist

---

[1]) Ueber Wirk. dieser „*Diuretinpräparate*“ vergl. Hoffmann u. Schroeder, Grantl Ch. Ctrbl. Jg. 1890, II, p. 589 und 590.

[2]) In denen aber auch das leichtflüchtige alkaloidische *Hygrin*, ferner *Benzoylecgonin*, *Cinnamylcocain*, *Isatropylcocain*, *Cocamin* (α Truxillin), Isococamin (β Truxillin) vorkommt. Vergl. Liebreich Ther. Monatsh. Jg. 1888, p. 510, Poulsson Arch. f. exp. Pathol. Jg. 1890, p. 301, Mussi Rif. med. Jg. 1890, N. 125 u. A. Ueber Cocainvergiftung vergl. Helmsing „Ueber d. Nachweis des Cocains im Thierkörper“. Diss. Dorpat 1886 und Kobert „Intoxicat“.

von alkal. Reaction [1]) in ca. 700 Th. kalten Wasser, leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform uud Aether löslich. Von seinen Salzen werden namentlich das salzsaure therapeut. verwendet. Die Salze geben mit Alkalien oder NH^3 Niederschläge. Erwärmt man mit verd. Natronlauge kurze Zeit, so löst sich der Niederschlag wieder. Auch von übersch. NH^3 wird er aufgenommen, scheidet sich aber bald wieder kryst. aus.

Cocain giebt die Reactionen mit den meisten Fällungsmitteln für Alkaloide bereits bei starker Verdünnung. Unter diesen ist namentlich die mit Kaliumhypermanganat zu beachten (1:1000). Vergl. §. 226. 12, desgl. §. 251. 8.

Helmsing erhielt die Niederschläge mit JJK, KQJ, PM noch bei einer Verdünnung 1:100000, die mit KKJ, $AuCl^3$ (kryst. Niederschl. recht charact.), bei 1:10000, die mit KWJ, PW, P bei 1:1000, die mit Platin- und Quecksilberchlorid bei 1:100, die mit Tannin, Ferrocyankalium, Kaliumbichromat, Eisenchlorid bei 1:10. Jodwasser färbt Cocain in schwefelsaurer Lösung anfangs roth bis rothviolett; erst ein Ueberschuss des ersteren giebt den bekannten kermesfarbenen Niederschlag ($^1/_{100}$ Milligrm. giebt noch erstere Färbung).

§. **265.** Die Farbenreactionen des Cocains lassen noch viel zu wünschen übrig, für das Alkaloid sind bisher namentlich folgende **Reactionen** angegeben:

1) Conc. Schwefelsäure löst farblos, beim Erwärmen entwickeln sich Dämpfe und ein Sublimat von Benzoesäure sowie ein charakteristischer Geruch (Methylbenzoat?).

2) Giebt man zu der Lösung [2]) in conc. SO^4H^2 Kaliumjodat, so wird sie beim Erwärmen grün, später blau, violett und rothbraun (nach Vitali noch bei 0,00005 Grm. erkennbar).

3) Fügt man zur Lösung von salzs. Cocain in 100 Th. Wasser einen Tropfen Eisenchloridlösung, so wird sie gelb, beim Erwärmen roth (Eisenbenzoat, unlösl. in Alkohol und Aether). Plugge macht aber darauf aufmerksam, dass Eisenchlorid allein solche Färbung geben kann.

4) Beim Eindampfen einer Lösung in Salpetersäure von 1,4 soll ein Rückstand bleiben, welcher nach Zusatz alkoh. Kalilauge nicht roth wird, aber einen an Pfefferminze erinnernden Geruch entwickelt (0,5 Milligrm.).

5) Wird Cocain mit wenigen cc. Chlorwasser, dann mit Palladiumchlorür versetzt, so soll ein rother, in Alkohol und Aether unlöslicher Niederschlag entstehen (Natriumthiosulfat löst).

6) Chromsäurelösung (5 %), auch KCr fällen nach Mezger aus neutralen Lösungen des salzsauren Cocains einen Niederschlag, der sich gleich wieder löst, aber nach längerer Zeit (krystall.) oder nach Zusatz von conc. Salzsäure wiederkehrt (orange). Erwärmt man die erstere Mischung, ohne HCl zuzusetzen, so wird sie grün und es entwickeln sich auch hier Dämpfe von Benzoesäure (Schaerges).

7) Cocainsalz wird, mit Calomel gemengt, an feuchter Luft oder beim Anhauchen schwarz (Lenz — nach Schell giebt Pilocarpin die-

---

[1]) Auch gegen Methylorange, aber nicht gegen Phenolphtaleïn.
[2]) Ecgonin theilt die Reaction nicht.

selbe React.). Auch Cocain selbst giebt mit Calomel nach dem Befeuchten Schwarzfärbung.

Bei den von Herrn Helmsing ausgeführten Thierversuchen [1]) liess sich eine schnelle Resorption des Alkaloides vom Darmtractus aus nachweisen, ebenso nach Subcutaninjection. Im Blute liess es sich bald in solcher Menge auffinden, dass das abgeschiedene Alkaloid bei Fröschen Krämpfe erzeugte. Nach grossen Gaben kann Alkaloid in allen Organen, nach kleineren namentlich in Leber und Harn nachgewiesen werden. Die Abscheidung durch den Harn geht schnell von statten, aber es scheint, dass Cocain ganz oder theilweise durch den Körper zersetzt wird und das Abgeschiedene nur ein Zersetzungsproduct darstellt (nach Vitali nicht, nach Glasenapp wohl Ecgonin).

Als *Erkennungsmittel* des Cocains wird man also vorläufig vorzugsweise physiologische Experimente verwenden müssen, vor allen Dingen die eigenthümliche Anästhesie, welche Cocain bei Application auf einzelne Körpertheile hervorruft. Wenn Cocain nach Application in den Bindehautsack häufig pupillenerweiternd [2]) wirkt, so sind Verwechselungen mit Atropin, Hyoscyamin etc. doch kaum zu befürchten, weil Cocain die Vitali'sche Farbenreaction nicht theilt, auch gegen Quecksilberchlorid nicht wie Atropin wirkt und weil es sich aus alkalischer Lösung durch Petroläther ausschütteln lässt. Bei Fröschen bewirken kleine Dosen von Cocain Erregung der Respiration und Herzthätigkeit, grosse Lähmung der motorischen Nerven und Tod durch Respirationslähmung. (Vergl. auch §. 274.)

Solanin.

§. **266. Wirkung etc.** Dieser Bestandtheil der *Kartoffelpflanze* kann neben *Solaneïn* auch in den Früchten des Nachtschattens (Solanum nigrum L.) und Theilen anderer Solanumarten [3]) (z. B. mammosum, Carolinense, verbascifolium, sodomaeum, Lycopersicum) angenommen werden. Es findet sich ferner *in Gemeinschaft mit mydriatisch wirkenden Alkaloiden* in einzelnen Scopolia-Arten.

Da nur in demjenigen Stadium, in welchem die Kartoffeln keimen und vorzugsweise in den Keimen selbst dasjenige Quantum

---

[1]) Vergl. Sonnie-Moret im Journ. de Pharm. et de Chim. Jg. 1893, p. 390. — Cocainvergift. siehe Mauret im Ch. Ctrbl. Jg. 1893, I, p. 162

[2]) Bei Menschen bewirken 5—8 Tropfen einer zweiprocentigen Cocainlösung in 9 Minuten Erweiterung der Pupille, die nach 1 Stunde ihren Höhepunkt erreicht und in ca. 17 Stunden schwindet. Vergl. Ziemienski „Anwend. d. Cocains in der Ophthalmologie". Diss. Dorpat 1885.

[3]) In der Solanum Dulcamara L. und den von ihr gesammelten Stipit. Dulcamarae ist der Gehalt von Solanin, wenn überhaupt vorhanden, sehr gering. Ueber das in der Dulcamara vorhandene Dulcamarin kann ich nicht viel sagen Dass man aus ammoniakalisch gemachten Auszügen der Dulcamara durch Amylalkohol (nicht Benzol und Petroleumäther) einen alkaloidischen Stoff gewinnen kann, der aus seinen Solutionen durch die gewöhnlichen Fällungsmittel niedergeschlagen wird und der sich in Fröhde's Reagens gelb und dann roth löst, ist bemerkenswerth.

von Alkaloid vorhanden, welches nothwendig ist, um schädliche Einflüsse auf Menschen und Thiere auszuüben, so ist es erklärlich, dass Vergiftungen mit diesem Stoffe selten beobachtet worden sind. So viel ist aber beachtenswerth, dass die Wirkungsweise an die des Sapotoxins (Perles) erinnert, dass einzelne Thiere gegen Solanin immun zu sein scheinen, während bei anderen unter versch. Umständen — Kobert meint je nach dem Zustand des Verdauungstractus — verschieden energische Wirkungen beobachtet werden. Man darf deshalb, wenn man einmal im Mageninhalte von Hausthieren dasselbe nachweisen kann, nicht ohne Weiteres auf Vergiftung schliessen [1]).

Bei den Thierversuchen, welche ich durch Herrn von Renteln ausführen liess, konnte Solanin nach Einführung per os eine Zeit lang im Magendarmcanal nachgewiesen werden; die Leber schien es ziemlich lange zurückhalten zu können. Grossentheils wurde es im Darmtractus und im Blute in *Solanidin* umgesetzt, welches auch — am reichlichsten 24—48 Stunden — im Harn und — in geringer Menge — in den Darmausscheidungen erkennbar war. Kommt Solanidin in reichlicher Menge im Harn vor, so wird dieser mitunter eiweisshaltig und alkalisch reagirend gefunden. Unter Einfluss der *Fäulniss* wird Solanin leicht gespalten; nach ca. 4 Wochen lässt es sich theilweise noch als Solanidin wiederfinden.

§. **267.** In Bezug auf die **chemische Abscheidung** des Solanins ist beachtenswerth, dass es leicht sich durch verdünnte und concentrirte Säuren spalten lässt. Schon kalte verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure zerlegen langsam zu Zucker und Solanidin [2]), während kalte concentrirte Salzsäure Solanicin giebt. Kochen mit verdünnten Alkalilaugen erträgt das Solanin ohne Zersetzung. Ausserdem kann man das Solanin als leicht löslich in den meisten sehr verdünnten Säuren ansehen, während das freie Alkaloid in Wasser fast unlöslich ist. Es ist bei gerichtlich-chemischer Prüfung nicht zu vermeiden, dass man mit Wasser und unter Zusatz von Säure macerirt. Jedenfalls muss aber die Säure in möglichst geringem Ueberschusse vorhanden sein und Wärme, sowie längere Dauer der Maceration vermieden werden. Für die weitere Bearbeitung ist zu beachten, dass Solanin in concentrirteren Aethyl- oder Amyl-Alkohollösungen gelatinirt (1 : 2000). Aus weniger concentrirten Lösungen in gewöhnlichem Weingeist oder Amylalkohol scheidet es sich bei langsamem Erkalten mitunter in deutlichen Krystallnadeln ab [3]). Auch das Solanidin theilt diese Eigenschaften.

---

[1]) Vergl. darüber bei Husemann, ferner Carl. von Renteln „Beitr. zur forens. Chemie des Solanin“. Diss. Dorpat 1881 und Dragendorff Pharm. Ztschr. f. Russl. Jg. 1882. Vergl. ferner Fortschritt Jg. 1888, N. 20, Perles Arch. f. exp. Pathol. Jg. 1890, p. 88 (Lit. Nachw.). Vergift. von Kühen durch Solanum Carolinense s. Krauss Amer. Journ. of Pharm. Jg. 1891, p. 601. Koppel a. a. O.

[2]) Vergl. Kromayer im Arch. d. nordd. Apothekervereins 1863, Bd. 104, p. 113 u. Hilger in den Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 195, p. 317 (1879).

[3]) Kletzinsky macht auch (a. a. O.) darauf aufmerksam, dass Solanin-

Eine saure und ammoniak. Lösung von Solanin in verdünnter SO^4H^2 giebt beim Schütteln mit Benzol und Chloroform nichts ab. *Dagegen wird der alkalischen Lösung durch Amylalkohol Solanin entzogen.* Man ersieht hieraus, dass bei Befolgung der für viele Alkaloide von mir empfohlenen Abscheidungsmethode eine Verwechselung mit Solanin nicht zu befürchten ist. *Salicin*, das in einigen Reactionen dem Solanin gleicht, wird schon aus *saurer* Lösung durch Amylalkohol ausgeschüttelt.

§. **268. Unterscheid. von Morphin.** Aber bei unserer Methode wird das Solanin in gleicher Weise wie das Morphin isolirt [1]). Auch insoweit gleicht Solanin dem Morphin, als es in Aether unlöslich ist, doch ist wiederum für ersteres die so leichte Spaltbarkeit zu Solanidin beachtenswerth. *Das durch Behandlung mit mässig concentrirter Salzsäure entstehende Solanidin ist in Aether leicht löslich, das beim Eindampfen mit Salzsäure aus Morphin sich bildende salzsaure Morphin ist in Aether unlöslich* [2]). Jedenfalls ist das Verhalten der beiden Alkaloide gegen Gruppenreagentien sehr verschieden und es kann Morphin aus ammoniakalischer Lösung auch durch Amylacetat ausgeschüttelt werden, während Solanin in dieses Lösungsmittel *nicht* übergeht (§. 288).

Auch der bei der Spaltung des Solanins neben Solanidin entstehende Zucker kann dazu dienen die Gegenwart des Alkaloides wahrscheinlich zu machen.

Solanidin kann auch aus saurer Lösung ausgeschüttelt werden und zwar spurweise durch *Benzol*, leichter durch *Chloroform*. Hierauf ist namentlich deshalb zu achten, weil Solanin, wie schon gesagt wurde, sich im Thierkörper grossentheils in Solanidin umsetzt und weil bei der Bearbeitung von Objekten einmal ein kleiner Theil des Solanins zu Solanidin zersetzt werden könnte. Die Abscheidung des Solanidins in ziemlich reiner Form ist noch leichter als die des Solanins auf Grundlage der obigen Daten zu erreichen. Möglich auch, dass das Solanidin stärker wirkt wie Solanin.

§. **269. Eigensch.** *Solanin* wird durch Verdunsten seiner Lösungen theils amorph, theils krystallinisch erhalten und zwar in letzterem Falle in langen nadel- oder haarförmigen Krystallen [3]). Es schmilzt bei 235° C., löst sich in 8000 Th. heissen Wassers, 4000 Th. Aether, 500 Th. kalten und 125 Th. siedenden Alkohols. Der Geschmack des Solanins ist bitter, etwas brennend, seine Reaction schwach alkalisch. Seine Salze sind in Wasser löslich, unbeständig (beim Erwärmen scheiden sie meistens Solanin ab), sauer reagirend, in Alkohol leicht, in Aether schwer löslich.

---

lösung in Wasser sehr bald gelatinirt, falls man sie mit Ueberschuss von Ammoniak, etwas salpetersaurem Silberoxyd und Aetznatron, jedoch allen in solchen Mengen versetzt, dass anfangs kein Niederschlag entstehe.

[1]) Dass dem so ist, davon konnte ich mich einmal bei Untersuchung des Mageninhaltes von Schweinen überzeugen, welche letztere unter verdächtigen Umständen gestorben waren. Ich erhielt mit Amylalkohol einen Rückstand, den ich als Solanin erkannte.

[2]) Vergl. auch Selmi in den Ber. d. d. chem. Ges. Bd. 7, p. 80.

[3]) Solaneïn soll nach Firbas amorph sein.

Folgende **Reactionen**[1]) des Solanins und Solanidins sind zu berücksichtigen:

1) Löst man Solanin in einigen Tropfen Selenschwefelsäure (8 cc. Wasser, 6 cc. reine conc. Schwefelsäure und 0,3 Grm. selensaures Natron) und erwärmt, bis die Flüssigkeit eben blassröthlich wird, so tritt bei ruhigem Stehen bei Zimmertemperatur bald eine schön rothe Färbung ein (0,000025 Grm.). Solanidin verhält sich ebenso (bis 0,00001 Grm.).

2) Behandelt man in ähnlicher Weise mit Alkoholschwefelsäure (9 cc. absol. Alkohol, 6 cc. conc. Schwefelsäure), so zeigt sich gleichfalls allmählig johannisbeerrothe Färbung (0,00005 Grm.). Auch diese Reaction wird vom Solanidin getheilt (0,00001 Grm.).

3) Vanadinschwefelsäure färbt orange, dann kirschroth und violett (Mandelin und Wotczal). Bei kleinen Mengen des Solanins ist es besser mit einer Lösung des Vanadates in 1000—2000 Th. Schwefelsäuretrihydrat, von der nur wenige Tropfen angewendet werden, zu reagiren (0,00001 Grm.). Letztere Mischung eignet sich auch besonders für den Nachweis kleiner Mengen Solanidins. Man kann auch Solanin zuerst in Schwefelsäuretrihydrat lösen und dann einen Tropfen Vanadinschwefelsäure zusetzen.

4) Speciell zum Nachweis des Solanidins empfehlen Jorisson und Grosjean Lösen und Eindampfen mit Eisessig und Erwärmen des Rückstandes mit Eisenchlorid und etwas HCl, wobei Violettfärbung eintreten soll.

5) Ruthenschwefelsäure[2]) soll nach Brociner mit Solanin sich roth färben und die bald abblassende Mischung soll beim Erwärmen wieder roth werden.

6) Nach Clarus soll Solanin mit concentrirter SO^4H^2 und $K^2Cr^2O^7$ sich vorübergehend hellblau und dann grün färben, diese Reaction ist viel weniger empfindlich als die des Strychnins. Bei 0,0001 Grm. sieht man nur grüne Färbung. Mit Flückiger's Reag. traten braune, rothe und grüne Färbungen ein (Brasche).

7) Nach Helwig giebt Solanin, mit ganz verdünnter Schwefelsäure (1 : 100) gelöst und auf dem Objectträger nicht völlig zur Trockne verdunstet, einen krystallinischen Rückstand (vierseitige Säulen). Wird diese noch feuchte Masse allmählig erwärmt, so färbt sie sich leicht roth, später purpur-, endlich braunroth. Beim Erkalten wird die Masse violett, dann schwarzblau, endlich grün. In der gefärbten Masse lässt das Mikroskop farblose Krystalle erkennen. Auch mit Phosphor- und Arsensäure soll nach Selmi Solanin roth werden.

8) Schwefelsäure allein macht nur röthlich braun, SO^4H^2 und Bromwasser (gl. Vol.) liefern röthliche Streifen und auch auf Schwefelsäure-Bromwasser will ich hier nochmals hingewiesen haben. Fröhde's

---

[1]) Ueber mikrochem. Nachw. d. S. siehe Saarschmidt in Ch. Centrbl. Jg. 1884, p. 330.

[2]) Aus ruthensaurem Ammon mit conc. SO^4H^2 erhalten.

Reagens löst Solanin braun, roth und grün. Brasche beobachtete bei der Mischung mit H^2SO^4 allein zuerst Absorpt. von Violett von etwa 431 an. Wurde die Färbung später röthlich, so sah Br. ein Band in Blaugrün von 493—484 μ. Nach 1—2 Stunden liess die braunroth gewordene Mischung dieses verschwinden und Br. sah eine Absorpt. von 552—540 μ. Endlich nach 4—5 Stunden fand er ein drittes Band von 462—454 μ. Bei Fr. Reag. war es ähnlich, aber, wenn die Mischung dunkelgrün geworden, sah Br. noch eine Absorpt. von 586—576 μ. Letztere Spectra erhielt er am Besten nach Lösen von Schwefelsäuretrihydrat und Zusatz von Fr. R. Die Spectra nach Anwendung von Vanadin-, Selen- und Alkohol-Schwefelsäure fand Brasche denen des Fr. R. ähnlich, aber weniger deutlich erkennbar.

9) Gesättigte Lösung von Jod in *reinem* Wasser wird nach Otto mit verdünnten Solaninlösungen dunkelbraun (1 : 2000).

Hager gab an, dass P. und T. aus neutralen Lösungen nicht, wohl aber aus angesäuerten fällen. Kocht man das Solanin mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein, so fällt nach der Filtration PM einen Niederschlag, welcher von Ammoniak blau gefärbt und theilweise gelöst wird.

KWJ trübt Solaninlösungen noch bei einer Verdünnung 1:1500 (Solanidin 1:2000), KQJ bei 1:10000 noch nicht (Solanidin bei 1:2000), PM und T. 1:2000 (auch Solanidin), $AuCl^3$ 1:1000 (erst nach längerer Zeit), BBK, P, KKJ, $HgCl^2$ 1:1000 noch nicht.

Selmi macht darauf aufmerksam, dass Kaliumplatinjodid in essigsaurer Lösung beim Solanin weinrothe Färbung, beim Solanidin rothen Niederschlag giebt, dass Kaliumgoldjodid solche Lösung des Solanins bräunt, des Solanidins gelb färbt, resp. fällt, dass Natriumgoldhyposulfit Solanidin weiss fällt, Bleitetrachlorid mit Solanin weisse säulenförmige Krystalle, mit Solanidin weissen Niederschlag bildet, endlich dass Manganoxydsulfat aus essigsaurer Lösung des Solanins gelborangen Niederschlag fällt, Solanidinlösungen aber nur entfärbt.

Selmi behauptet weiter, dass geringe Mengen von Platinchlorid purpurroth färben, ebenso Phosphorsäure und Molybdänsäure und bromirte Bromwasserstoffsäure, die aber auch beim Verdunsten der Lösung nadelförmige Krystalle lieferte.

Alle diese Reactionen gelingen zwar mit reinen Präparaten, aber nicht immer mit den aus Leichentheilen abgeschiedenen.

Das *Solanidin* ist in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether löslich. Es krystallisirt in seidenglänzenden Nadeln oder (aus Aether) in vierseitigen Prismen. Schmelzpunkt 200° C. Es sublimirt bei raschem Erhitzen theilweise ohne Zersetzung. Geschmack bitter, Reaction etwas stärker alkalisch als Solanin. Solanidin giebt besser ausgebildete (theilweise krystallinische) Salze als Solanin. Die alkoholische salzsaure Lösung wird durch Platinchlorid gefällt.

§. 270. Soll einmal eine **Vergiftung mit einer Scopoliaart** dargethan werden, so wäre auf das gemeinschaftliche Vorkommen von Solanin und dem mydriatischen Alkaloid, welches nach Art des Atropins nachgewiesen werden kann, und die fluorescirende Substanz zu achten. Siehe weiter unter Atropin.

In Bezug auf die Frage nach dem **Solaningehalt der Kartoffeln** bemerke ich, dass dieser im Mai und Juni (überwinterte K.) am grössten ist. Er macht sich auch dann am meisten in den Keimen, weniger in den Schalen, sehr unbedeutend im Fleische der Kartoffel geltend. Beim Abkochen der Kartoffel mit Wasser geht fast alles Solanin in die Flüssigkeit.

Speisen aus Kartoffeln würden nur dann etwas mehr Solanin enthalten, wenn sie aus ungeschälten Kartoffeln bereitet und wenn diese nicht zuvor mit Wasser abgekocht, resp. vom Wasser getrennt worden sind. Auch in Branntweinschlempe ist Solanin nachgewiesen worden [1]).

Mydriatica: Atropin, Hyoscyamin, Hyoscin, Scopolamin etc.

§. **271. Vorkommen.** Atropin und Hyoscyamin sind *in der Atropa Belladonna L., Datura Stramonium L.* und anderen Datura-Arten, in *Hyoscyamus niger L. und albus L., der Duboisia myriopoides,* in der *Scopolia atropoides*, in *Anisodus luridus* aufgefunden. Das zuerst in der Atropa aufgefundene Belladonnin halten Ladenburg und Roth für ein Gemenge von Atropin und Oxyatropin. Hesse erklärt es für die amorphe Modif. des Apoatropins, das er weiter mit dem Atropamin identisch hält [2]). In einzelnen dieser Pflanzen ist auch das *Hyoscin* und *Scopolamin* nachgewiesen worden, welche E. Schmidt für identisch erklärt, während Ladenburg eine Verschiedenheit annimmt [3]). Das mit dem Namen *Daturin* versehene Alkaloid verhält sich chemisch dem Atropin gleich, physiologisch aber von ihm verschieden. *Duboisin* der Fabriken scheint der Hauptmasse nach Hyoscyamin oder Scopolamin (Hyoscin) zu sein [4]), enthält nach Merck aber auch noch ein Pseudohyoscyamin. Bei der mannigfach medicinischen Anwendung, welche die genannten Alkaloide, die Pflanzentheile, welche sie führen, und die Präparate, die aus diesen bereitet werden, in der Medicin finden, ist zu zufälligen Vergiftungen Anlass geboten. Auch absichtliche Vergiftungen und Selbstmordversuche sind nicht selten vorgekommen. Endlich ist des zufälligen Genusses von Beeren der Atropa Belladonna (Tollkirschen), sowie der mit Petersilie verwechselten Bilsenwurzel und der dadurch veranlassten Vergiftungen zu gedenken. Auch für den Milchsaft der *Lactuca virosa* und *sativa* wird Anwesenheit von Atropin behauptet.

§. **272.** Die giftige **Wirkung** der hier vorliegenden Alkaloide tritt beim Menschen nach ziemlich geringen Dosen ein; einzelne Thiere (Kaninchen, Meerschweinchen, Katzen) ertragen grössere Mengen ohne Schaden. Das Nähere über die Wirkungsweise ist in den Handbüchern der Toxicologie einzusehen. Da sowohl die Wirkungen der erwähnten Alkaloide einander mehr oder weniger gleichen und auch ihre wichtigeren chemischen Eigenschaften und Reactionen übereinstimmen, so kann fast Alles, was hier vom Atropin gesagt wird, auch für die übrigen gelten.

---

[1]) In Solanum Carolinense fand Lloyd ein in Aether lösl. Alkaloid *Solnin.* Amer. Pharm. Journ. Jg. 1894, p. 161. S. auch Krauss ib. Jg. 1890, p. 601, Jg. 1891, p. 65, 126 u. 216.

[2]) Annal. d. Ch. und Ph. Jg. 1893, B. 277, p. 290.

[3]) Nach Kobert wirken beide gleich, höchstens Scopolamin etwas stärker

[4]) Einige andere Alkaloide, welche noch in Belladonna etc. aufgefunden wurden, so z. B. das nicht mydriat. wirkende *Atropamin*, das *Isatropin, Metatropin* bedürfen noch weiterer Untersuchung. Ersteres soll ident. mit dem *Apoatropin* sein, das früher durch Oxydat. von Atropin erhalten war.

Dass *Atropin* in's Blut schnell übergeht, habe ich in Gemeinschaft mit Koppe[1]) gezeigt, desgl. haben wir wie auch Harley, Kratter u. A. den Uebergang des Atropins in den Harn dargethan. Die Abscheidung des Giftes auf diesem Wege erfolgt schnell, so dass man nur in den ersten Stunden nach der Intoxication, dann aber auch ziemlich sicher, hoffen darf, das Gift im Harn und Blut nachzuweisen. Da häufig Vergiftungen mit Atropin, falls ärztliche Hülfe geleistet werden kann, nicht tödtlich verlaufen, so ist auf dieses Moment besonderes Gewicht zu legen. In den Faeces konnten wir nur sehr geringe Spuren des Giftes auffinden. Leber, Hirn und andere Organe enthielten an Atropin so viel, als man nach dem grösseren oder geringeren Blutgehalte dieser Organe erwarten durfte. Bei Kaninchen und Katzen fand sich nach dem Tode bald der grössere Theil des Giftes noch im Magen, bald in den oberen Theilen des Darmes. Bei Kaninchen, die eine Zeit lang Atropin erhalten hatten, fand sich im Muskelfleische soviel Atropin, dass dieses quantitativ bestimmt werden konnte. Dieser Umstand ist immerhin beachtenswerth, da bekanntlich Kaninchen ohne Schaden sich von Blättern der Belladonnapflanze nähren können.

Von den Symptomen der Atropinvergiftung will ich nur die starke Mydriase, welche sowohl bei innerlicher Anwendung, als bei äusserlicher Application auf das Auge beobachtet wird, namhaft machen. *Letztere, die constante Wirkung bei äusserlicher Application,* theilt mit dem Atropin das Hyoscyamin, Hyoscin, Scopolamin etc. (Cocain siehe §. 264).

§. **273.** Die **Abscheidungsmethode** für Alkaloide mit Benzol (§. 225. VIII) liefert auch das **Atropin, Hyoscyamin, Scopolamin, (Hyoscin)**; zubemerken ist aber, dass Atropin leicht in der Kälte aus seiner Lösung in Benzol herauskrystallisirt (wahrscheinlich benzolhaltig). Auch mit Chloroform, nicht aber mit Petroläther, lassen sich das Atropin und die ihm verwandten Alkaloide ausschütteln.

Beim Verdunsten des Amylalkoholauszuges wird Atropin verflüchtigt, theilweise auch zersetzt.

Aus einem künstlichen Speisebrei konnten wir noch, nachdem er $2^1/_2$ Monate im warmen Zimmer gestanden und stark in Fäulniss übergegangen war, Atropin abscheiden.

§. **274. Eigenschaften.** *Atropin* bildet krystallinische Massen, die bei 115 bis 115,5° C. schmelzen, bei raschem Erkalten völlig amorph erstarren, bei langsamem theilweise wiederum krystallinisch werden. Mit Wasserdämpfen und mit den Dämpfen des Amylalkohols verflüchtigt es sich. Es ist luftbeständig, reagirt alkalisch, schmeckt stark bitter und lenkt pol. Licht nach links ab.

Es ist in 600 Theilen kalten Wassers, leichter in kochendem Wasser

---

[1]) Vergl. die Inaugural-Diss. des Letzteren: „Die Atropinvergiftung in forensischer Beziehung", Dorpat 1866, und mein Referat über diese Arbeit in der Pharm. Zeitschr. f. Russland. Jg. 5, p. 92. Die an dieser Stelle besprochenen Resultate sind 1886 durch Kratter völlig bestätigt worden. Viertjschr. f. gerichtl. Med. B. 44, p. 52. Siehe auch Marmé in der Pharm. Ztg. Jg. 32, p. 64 u. 69 (1888).

löslich. Thierkohle entzieht es dieser Lösung. Weingeist löst fast in jedem Verhältniss; beim Verdunsten der Lösung hält Atrop. mit grosser Energie Alkohol zurück. Aether löst in der Kälte ca. 2 %, Benzol anfangs auch ca. 2 %, scheidet sie aber, wie schon oben gesagt, bald wieder in haarförmigen Krystallen ab. Amylalkohol löst fast in allen Verhältnissen, Chloroform nach M. Pettenkopfer 51 %, nach Schlimpert 33 %.

In säurehaltigem Wasser löst sich Atropin leicht; aus concentrirten Lösungen wird es durch Ammoniak, ätzende und kohlensaure Alkalien theilweise abgeschieden, löst sich dann aber im Ueberschusse von Ammoniak. Von den Salzen des Atropins, die in die Medicin Eingang gefunden, ist das *Atropinum sulfuricum*, das (terpentinartige) *Atropinum valerianicum* und das *Atropinum salicylicum* zu nennen.

Hyoscyamin sowie seine Salze krystallisiren schwerer als Atropin. Bei 108,5° schmilzt es. In Weingeist, Aether, Chloroform und Benzol ist es leichter löslich. Durch Kochen mit Barytwasser spaltet es sich ähnlich dem Atropin. Hyoscyamin scheint noch leichter als Atropin mit Wasser und Amylalkoholdämpfen sich zu verflüchtigen. Spurweise geschieht das selbst mit siedendem Alkohol, Benzol und Chloroform (nicht mit Weingeist bei 60 bis 70°). Das Goldsalz des Hyoscyamins wird leichter krystallinisch wie das des Atropins. Es schmilzt bei 159°, das des Atropins bei 135°.

Hyoscin wird meistens als ölige Masse erhalten, es krystallisirt viel schwerer als Hyoscyamin, am besten aus Aether. Sein Golddoppelsalz schmilzt bei 196—198°, sein Pikrat bei 160—162° [1]).

Auch *Scopolamin* krystallisirt nicht leicht und schmilzt bei 59° [2]). Es ist in Wasser schwer, in Alkohol, Aether, Chloroform leicht löslich, alkalisch reagirend. Sein Golddoppelsalz schmilzt bei 212—214°.

Pseudohyoscyamin schmilzt bei 132—134°, sein Goldsalz bei 176° [3]), sein Platinsalz [4]) zeigte keinen constanten Schmelzpunkt. Es ist linksdrehend (Atropin inactiv, Hyoscyamin linksdrehend 20,25°).

Das *Homatropin*, welches mitunter in der Therapie verwendet wird, bildet bei 98° schmelzende Krystalle, ist in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Das ebenso wie das vorige mydriatisch wirkende *Tropin* ist in Wasser, Alkohol und Aether leichtlöslich, bei 63° schmelzend, stark alkalisch [5]).

Bei allen Versuchen, bei denen man das Atropin unverändert erhalten will, ist Gegenwart von ätzenden Alkalien, Kalk- und Barythydrat zu vermeiden, durch welche das Atropin zu Tropin und Atropasäure gespalten wird. Längeres Erwärmen mit verdünntem wässrigem Ammoniak auf etwa 50° C. scheint ohne Schaden ertragen zu werden. Erhitzen mit concentrirter HCl zerlegt zu Tropin und Tropasäure.

Die Empfindlichkeit des Atropins gegen die wichtigeren **Gruppenreagentien** geht aus Folgendem hervor:

JJK fällt Lösungen 1:8000 noch deutlich, PM bewirkt in Solutionen 1:4000 Trübung. PW giebt bei 1:1000, Phosphorantimonsäure bei 1:5000

---

[1]) Das des Atropins bei 175°, das des Hyoscyamins bei 161—163°, das des Pseudohyoscyamins bei 220°, das des Apoatropins (Atropamins) bei 166—168°.

[2]) Die Kryst. enth. 1 Mol. H^2O.

[3]) Apoatropin (Atropamin) bei 110—111°. Die Base selbst schmilzt bei 60—62°.

[4]) Das Platinsalz des Atropins schmilzt bei 197—200°, das des Hyoscyamins bei 206°, das des Apoatropins bei 212—214°.

[5]) Ueber d. Wirkungen d. Hyoscins vergl. Sohrt „Pharmacotherap. Studien über Hyoscin“, Diss. Dorpat 1886 über Scopolamin Raehlmann Kl. Monatsbl. f. Augenheilkde Jg. 1893 Febr.

schwache Trübung. KWJ fällt 1 : 4000 deutlich, KKJ 1 : 500 deutlich. KQJ fällt 1 : 4000 kaum noch (Mayer sagt 1 : 5000), $AuCl^3$ 1 : 100 schwach, P. 1 : 200 stark, 1 : 500 nicht mehr. Der Niederschlag ist in überschüssiger P. löslich. T. präcipitirt selbst in Lösungen 1 : 200 noch nicht, Kaliumbichromat ebenso.

Das von Hinterberger[1]) beschriebene Verhalten einer alkoholischen Atropinlösung gegen *Cyangas* fanden wir allerdings bestätigt, indessen ist zum Zustandekommen der Reaction erforderlich, dass man eine nicht zu verdünnte alkoholische Lösung zur Verfügung hat. Die von Gulielmo[2]) beobachtete Geruchsentwickelung, die man *beim Erwärmen von Atropin mit concentrirter Schwefelsäure* beobachtet, verlangt einen gewissen Aufwand an Material, gestattet aber nur vorübergehend die Wahrnehmung. Gulielmo beschreibt den Geruch als den Orangeblüthen ähnlich, während wir und Andere weit mehr an Blüthen des Prunus Padus und Otto an die der Spiraea Ulmaria erinnert wurden. Uebrigens tritt der Geruch schärfer hervor, wenn man das Alkaloid in ein auf 150° erhitztes Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und chromsaurem Kali oder (nach Herbst) molybdänsaurem Ammon einträgt und darauf einige Tropfen Wasser einspritzt. H. Brunner beobachtete ihn am besten, wenn er auf einer Porzellanschale einige Krystalle Chromsäure und auf diese Atropin brachte und dann so lange erwärmte, bis die Chromsäure zu grünem Chromoxyd reducirt war. Auch das phosphormolybdänsaure Daturin giebt nach Struve beim Erwärmen mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat den erst beschriebenen Geruch.

Sonstige Reactionen:

1) *Sehr wichtig ist die von Vitali empfohlene Farbenreaction des Atropins,* die auch mit Hyoscyamin, Hyoscin (Scopolamin) erhalten wird. Uebergiesst man kleine Mengen des Alkaloides mit 3—4 Tropfen rauchender Salpetersäure und verdunstet im Wasserbade, so hinterbleibt ein gelblicher Rückstand, welcher beim Zumischen von einer Lösung von Aetzkali in Weingeist von 90 % schön rothviolett sich löst (0,001 Milligr.). Homatropin soll hiebei nur gelb aber nicht rothviolett werden. Strychnin soll nach Fabris für die Vitalische Lösung störend sein und Menegaggi behauptet, dass er mit salzsaurem Strychnin nach Behandlung mit NHO^3 durch alkoh. Kalilauge vorübergehend Violettfärbung erhalten habe (bis höchstens 0,00005 Grm. Strychnin). Da die Färbung schnell in orange und braunroth übergeht, so dürfte selbst bei Gegenwart von Strychnin der Nachweis des Atropins noch möglich sein. Grünberg sah bei 0,5 Milligr. einer Mischung aus 6 Strychnin und 1 Atrop. noch die Violettfärbung des letzteren. Arnold lässt auf die Alkaloide Schwefelsäure und Natriumnitrit einwirken und erhält eine tiefgelbe bis orange Masse, welche sich mit der alkoholischen Kalilauge rothviolett und dann rosa färbt. Flückiger modificirt diese React. so, dass er mit gl. Gewth. $NaNO^3$ mischt, dann wenig SO^4H^2 zumengt und endlich alkoh. Natronlauge hinzubringt.

2) Auf eine andere Reaction haben Gerrard und später Schweissinger aufmerksam gemacht. Uebergiesst man Atropin (0,5—1 Milligr.) mit 1—5 %tig. Lösung von $HgCl^2$ in 50 %tig. Weingeist (2 cc.),

---

[1]) Wiener Acad. Ber. 7, p. 433.
[2]) Wittstein, Vierteljahrsschr. Jg. 12, p. 219.

so zeigt sich nach sehr schwachem Erwärmen ein rother Niederschlag von Quecksilberoxyd. Hyoscyamin und Homatropin gaben unter diesen Umständen den rothen Niederschlag, nach Schweissinger, nicht. Als er aber auf ein Körnchen Hyoscyamin nur 1—2 Tropfen Quecksilberchloridlösung brachte und schwach erwärmte, so trat der rothe Niederschlag wie beim Atropin ein. Homatropin gab nur in 1—2 Tropfen ganz concentrirter Lösungen einen gelbweissen, nicht rothen, Niederschlag, der bei gelindem Erwärmen oder weiterem Zusatz von $HgCl^2$ wieder verschwand. Flückiger bemerkt dazu, dass bei seinen Versuchen Homatropin völlig mit Atropin übereinstimmte, während Hyoscyamin keinen Niederschlag gab. Calomel wird beim Erwärmen mit Wasser und Atropin geschwärzt und die abfiltrirte Flüssigkeit giebt dann mit $AgON^3$ Chlorreaction (Homatropin reagirt ebenso). Siehe auch §. 264. 7.

3) Atropin röthet, abweichend von den meisten Alkaloiden, Phenolphtaleinpapier (Flückiger), und Hyoscyamin und Homatropin verhalten sich ähnlich.

4) Beim Erwärmen von Atropin mit einer Mischung aus gleichen Raumtheilen Eisessig und concentrirter Schwefelsäure bis zum Sieden beobachtete Flückiger grüngelbe Fluorescenz und — nach dem Abkühlen — neben dem der Essigsäure einen sehr angenehmen aromatischen Geruch.

Beckmann macht darauf aufmerksam, dass Veratrin bei der Vitali'schen und Flückiger'schen Farbenreaction sich dem Atropin ziemlich ähnlich verhält, nicht aber bei der Reaction mit Nitrit und mit Essig-Schwefelsäure.

Spectroskopisch konnte Brasche bei den Reactionen Vitalis mit Atropin, Hyosc. etc. nichts besonders charakteristisches beobachten. Auch Hock hatte gleiches Resultat als er die Reaction mit Cyangas ausführte. Beim Belladonnin sah Hock nach Erwärmen mit conc. HCl einen Streifen in Blaugrün.

Sehr wichtig bleibt der Recurs zum **physiologischen Experimente.** Wie schon oben gesagt, theilt das Hyoscyamin mit dem Atropin die Eigenschaft, bei äusserlicher Application die Pupille eines Säugethieres constant zu erweitern. Die Erweiterung gelingt nach Donders und Ruyter mit einem Tropfen einer Atropin-Lösung 1 : 130000. Beim Hyoscyamin tritt diese Wirkung etwas langsamer ein [1]), ist aber nachhaltiger, als beim Atropin. Ephedrin s. §. 279.

§. 275. Bis eingehendere Versuche angestellt worden, bleibt uns, wenn wir ein Alkaloid bei einer gerichtlich-chemischen Untersuchung aufgefunden, welches die Pupille dilatirt, die Frage in der Regel offen, ob **Atropin oder Hyoscyamin, oder Hyoscin (Scopolamin), oder Homatropin, oder Tropin** vorliege. Da alle starke Gifte sind, so macht dies nichts aus, so lange man nur constatiren soll, dass eine Vergiftung geschah. Zur Klärung der Umstände, unter denen die letztere stattgefunden, ist es allerdings von grösster Bedeutung, unzweifelhaft darthun zu können, ob eins

---

[1]) Bei Katzen dazu häufig Schlingbeschwerden und Speichelfluss, was auch bei dem Alkaloid der Scopolia beobachtet wird.

oder das andere dazu angewendet worden. Sollten so grosse Mengen des Alkaloides isolirt sein, dass weitere phys. Versuche möglich werden, so könnten diese am Besten die Frage entscheiden lassen, denn bei aller Aehnlichkeit in den chem. Eigenschaften kommen doch Differenzen in den sonstigen Wirkungen auf den Thierorganismus vor. Ich verweise in Betreff dieses auf Koberts „Intoxicat".

Soll die Frage beurtheilt werden, *in welcher Menge das Atropin in einem Untersuchungsobjekte noch vorhanden*, so kann man dieselbe entweder dadurch lösen, dass man das bei möglichster Umgehung aller Verlustquellen nach obiger Methode abgeschiedene Alkaloid bei 95° C. trocknet und wägt, oder dass man das abgeschiedene Alkaloid wieder in verdünnter Schwefelsäure löst und in der Lösung mittelst Mayer'scher Jodquecksilberlösung titrirt (siehe meine „Werthbestimmung").

§. 276. **Untersch. von anderen Alkaloiden.** *Atropin* (Hyoscyamin) unterscheidet sich vom *Strychnin*, *Brucin*, *Chinin*, *Emetin* dadurch, dass diese, wenn auch schwer, durch Petroleumäther aus alkalischer Lösung abgetrennt werden, Atropin nicht. Vom *Cinchonin*, Strychnin, Brucin könnte man mittelst Aether befreien und vom *Conchinin* und *Emetin* durch Behandlung einer nicht zu concentrirten sauren wässrigen Lösung mit überschüssigem Ammoniak. Letzteres würde Atropin nicht fällen.

§. 277. **Form der Anwendung.** Was nun endlich die Frage anbetrifft, *mit was für einer Atropin haltenden Substanz die geschehene Vergiftung ausgeführt*, so können zu ihrer Entscheidung folgende Erfahrungen benutzt werden.

Fig. 2.



Fig. 3.



Fig. 4.



1. Wenn eine Intoxication mit den Früchten der Tollkirsche geschehen, so wird man bei Durchsicht von Erbrochenem, Magen- und Darminhalt, Faeces wohl nie die Samen der Atropa vergeblich suchen. Dieselben sind durch ihre *nierenförmige* Gestalt (Fig. 2), die centrale Lage und fast hufeisenartige Form des Embryos (*n o*), ihre graue Farbe, ihre Grösse (etwa 2 Mm. Länge, $1^1/_2$ Mm. Breite) und ihre höckerige Oberfläche charakterisirt. Diese Merkmale lassen sie leicht von den Samen anderer bei uns wildwachsenden Pflanzen, z. B. Heidelbeeren etc., unterscheiden. Andererseits können die Grössenunterschiede, die Farbe der Samenschale dazu dienen, die Samen der Atropa von denen der Datura (4—5 Mm. lang, mattschwarz) und des Hyoscyamus (1—1,5 Mm. lang und graubräunlich)[1]) zu unterscheiden.

2. Der violettrothen Farbe der Fruchtschale der Atropa Belladonna kann, wenn sie an Erbrochenem oder Mageninhalt etc. wahrgenommen wird, nur dann Bedeutung beigelegt werden, wenn zugleich die Samen der Pflanze aufgefunden werden. Ist Letzteres der Fall, so wird man im Laufe der chemischen Untersuchung auch wohl einem fluorescirenden Stoffe begegnen, der in saurem Wasser löslich, aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit in den Amylalkohol und aus diesem in das saure Wasser übergeht. Dieser von Richter beschriebene[2]) „*Blau-*

---

[1]) Fig. 3 Samen der Datura. Fig. 4 Samen des Hyoscyamus, beide nach Berg's Darst. off. Gew.

[2]) Neuere Arbeiten siehe Arch. f. Pharm. Jg. 1885, p. 721 (Kunz), ib. Jg. 1886, p. 155 (Paschkis), Nieuw Tijdschrift v. d. Pharm. in Nederl. Jg. 1884, p. 152 (Eykmann).

schillerstoff" ist auch in den Samen selbst und im Kraute der Atropa vorhanden, desgl. in *Scopolia orientalis*, *japonica*, *Hlardnachiana*, in denen auch mydriatische Alkal. vorhanden und die z. Th. auch Solanin enthalten. Der in den Samen der Datura und des Hyoscyamus vorhandene stark *grün* fluorescirende Stoff scheint auf diese Theile der Pflanzen beschränkt zu sein und sich leicht in starkem Weingeist zu lösen.

§. 278. Von besonderem Interesse sind die dem Atropin ähnlich wirkenden *Ptomaine* — Ptomatropin (§. 230), welche so häufig in faulendem Fleisch, in Wurst, Fischen etc. beobachtet wurden. Indem ich in Bezug auf die Wirkungen auf die Publicationen Boehms, von Anreps, Koberts u. A. verweise, bemerke ich, dass Ptomatropin in der Regel durch Aether oder Amylalkohol in Krystallen isolirt wurde, dass man in der Regel angiebt, es theile die chem. Reactionen des Atropins (Vitali etc.) *nicht*. Nur Giotto und Spica behaupten ein Leichengift nach Stas, also durch Aether, isolirt zu haben, welches die Vitali'sche Reaction lieferte (wie es wirkte, sagen sie nicht, ebenso ob es die übrigen Reactionen des Atropins getheilt habe).

Ephedrin.

§. 279. **Vorkommen.** Dieses Alkaloid und das ihm ähnliche *Pseudephedrin* wurden von Nagai und Merk in der Ephedra vulgaris var. helvetica Hook und Thomps., welche neuerdings für die Therapie empfohlen wurde, entdeckt. Ein dem letzteren ähnliches Alkaloid beobachtete Spehr auch in der in Russland viel benutzten Ephedra monostachia[1]). Von besonderm Interesse sind diese Alkaloide für uns, weil sie *Mydriase* — wenn auch nicht so energisch wie Atropin — hervorrufen und deshalb mit diesen verwechselt werden können.

Diese Alkaloide können bei Anwendung der in §. 225 vorgeführten Methode in geringer Menge aus ammoniakalischen Mischungen durch Benzol, besser durch Chloroform ausgeschüttelt werden.

Das Ephedrin löst sich schwer in Wasser und Petroläther, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform. Es schmiltzt bei 255°, seine gut krystall. HCl-Verbindung bei 210°. *Die Vitali'sche Reaction theilt es nicht* und überhaupt wurden gute Farbenreactionen nicht erlangt. Mit den Gruppenreagentien für Alkaloide giebt es schon in sehr verdünnten Lösungen Niederschläge.

Das *Pseudephedrin* schmilzt schon bei 115°, sein Chlorhydrat bei 174°. Das Alkal. löst sich in 454 Th. kalt. Wassers, in 15 Th. Aether, 26 Th. Benzol, 8 Th. Chloroform und leicht in Alkohol. Seine Krystallform und sein Verh. gegen Gruppenreagentien sind denen des Ephedrins ähnlich.

Gleiches gilt von dem durch Spehr isolirten Alkaloide, welches viel schwächer wie die beiden vorigen bei Thieren wirkt, bei 112° schmilzt (Chlorhydrat b. 207°), in Wasser und Alkohol leichtlöslich ist, von 98 Th. Aether, 1180 Th. Benzol, 11 Th. Chlorof. aufgenommen wird. Es kryst. hexagonal, seine HCl-Verbind. monokl. In den chlorophyllhaltigen Theilen der Mutterpflanze kommt es neben *Brenzcatechin* (conf. §. 195) vor.

Bei diesen Alkaloiden wird man sich noch mehr wie bei Atropin etc. vor Verwechselungen mit Ptomatropin hüten müssen.

---

[1]) Vergl. „Pharmacogn. chem. Unters. d. Ephedra monostachia". Diss. Dorpat 1890. Ueber Ephedra vulg. helv. siehe Ch. Ctrbl. Jg. 1888, p. 130 u. 755 und Pharm. Centrh. Jg. 1889, p. 18, über Pseudephedrin auch Arch. f. Pharm. Jg. 1889, p. 848 u. Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 1889, p. 1823.

Physostigmin (Eserin), Calabarin und Eseridin.

§. **280. Wirkung.** Von diesen wirksamen Stoffen der *Calabarbohne* (Physostigma venenosum Balf), ist erstgenannter in der Medicin angewendet, während von einzelnen afrikanischen Völkerschaften die Calabarbohne zu Gottesurtheilen benutzt wird [1]).

Fälle von Vergiftungen mit Calabarbohnen sind bei Menschen häufiger beobachtet worden. In Bezug auf die *Symptome* solcher Vergiftungen verweise ich auf die Originalmittheilungen [2]) und die toxicologischen Werke. Als eine besonders charakteristische physiologische Reaction des *Physostigmins* will ich hier nur die starke Myose nennen, welche bei äusserlicher Application auf die Conjunctiva des Auges (nicht regelmässig nach innerlicher Anwendung) erfolgt. Dieselbe ist so auffällig, dass sie auch als Identitätsreaction alle Beachtung verdient, dort wo man eine Vergiftung mit Calabarbohnen vermuthet und das Gift abgeschieden zu haben glaubt. Dem *Calabarin* [3]) fehlen die myotischen Wirkungen des Physostigmins; es erzeugt (bei Kaltblütern) Tetanus. Ueber seine chem. Reactionen und sonstigen Eigenschaften sind wir nur mangelhaft unterrichtet. Vom Physostigmin unterscheidet sich Calabarin durch Unlöslichkeit in Aether und durch Unlöslichkeit seines Quecksilberdoppeljodides in Alkohol. *Eseridin* ist wahrscheinlich in Calabarbohnen nicht präformirt vorhanden, die aber ein „ungiftiges" Physostigmin [4]) enthalten sollen. Eseridin entsteht aus Physostigmin beim Kochen mit Wasser, es wirkt nur schwach, wurde aber als Drasticum empfohlen.

Bei den Versuchen mit Calabarbohnen und dem aus ihnen isolirten Alkaloidgemenge, welche Pander und ich ausgeführt haben, beobachteten wir eine starke Gastroenteritis, selbst wenn das Gift subcutan beigebracht war. Das Physostigmin war, auch subcutan applicirt, im Magen und Darme lange darzuthun. Auch in den Faeces war es vorhanden. Der Speichel enthält, sobald er nach Einführung des Physostigmins reichlicher secernirt wird, Alkaloid. Das Physostigmin ist längere Zeit nach der Darreichung im Blute und der Leber nachweisbar [5]). Ist Harnsecretion erfolgt, so darf

---

[1]) Auch in den sog. *Calinüssen*, den Samen einer afrikanischen Staphylea-, Dioclea- oder Mucuna-Art (Muc. cylindrosperma?), ist ein Alkaloid aufgefunden, welches in allen wesentlichen Eigenschaften mit Physostigmin übereinstimmt.

[2]) Vergl. Lingen in der Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jahrg. 2, p. 499, ebendort Jahrg. 4, p. 35.

[3]) Harnack und Wilkowski im Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmacol. B. 5 (1876).

[4]) Vergl. Eber in der Pharm. Ztg. Jg. 1888, p. 483, Physostigmin soll beim Kochen mit Traubenzuckerlösung bei Luftabschluss das inact. Physostigmin und Eseridin geben. Wirk. des Eseridins s. Schweder „Eserin und Eseridin". Diss. Dorpat 1889.

[5]) Das Fleisch mit Eserin vergift. Thiere soll nicht soviel Gift enthalten, dass es schädlich wirkt (§. 12 Anm.).

man auch hier auf ein wie Physostigmin reagirendes, meist aber schwächer wirkendes Alkaloid prüfen.

Die **chemischen Eigentümlichkeiten** des Physostigmins sind von Jobst und Hesse [1]), sowie von Amédée Vée und Léven [2]), Harnack und Wilkowski studirt. Wenn die Angaben von einander abweichen, so liegt das daran, dass bei der Verarbeitung das Alkaloid leicht zersetzt wird. Das Physostigmin lässt sich oft schon dadurch nachweisen, dass die Lösung des Alkaloides bei Gegenwart von Säure im Lichte oder bei 40°—50° roth wird.

Wo man aus einem Untersuchungsobjecte das Alkaloid ausziehen will, ist die Extraction mit saurem Wasser bei sehr niederer Temperatur im Dunklen vorzunehmen. Im Uebrigen lässt sich das Physostigmin aus alkalischer wässriger Lösung durch Benzol, Amylalkohol und Chloroform gewinnen, nicht mittelst Petroleumäther. Es geht allerdings bei der Behandlung des ersten sauren Auszuges mit Benzol, Amyalkohol und Chloroform eine Spur in diese über, indessen ist die Menge so gering, dass sie nur durch die Myose nachgewiesen werden kann.

§. **281.** Ueber die **Eigenschaften** des Physostigmins ist Folgendes bekannt geworden:

Es krystallisirt in farblosen Massen rhomb. Kryst., welche alkalisch reagiren und geschmacklos sind und bei 105° schmelzen. Es ist in Wasser wenig löslich, leicht löslich in Alkohol [3]), Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Amylalkohol. Wässriges Ammoniak löst leicht, ebenso Aetznatron- und Sodalösung. Auch verdünnte Säuren, selbst Kohlensäure lösen leicht. Die Lösung (auch die alkalische) erscheint anfangs farblos, wird aber (s. oben) oft schön kirschroth gefärbt. Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, unterschwefligsaures Natron entfärben die rothe Lösung [4]), auch trocken erhitzt färbt sich. P. roth und löst sich dann so in verd. Säuren auf. Es soll im freien Zustande aus Lösungen des Eisenchlorides Oxydhydrat präcipitiren.

Reactionen: (das aus Calabarbohnen isolirte Alkaloidgemenge ist nicht völlig mit dem im Handel vorkommenden Physostigmin übereinstimmend):

1. Concentrirte Schwefelsäure löst P. fast farblos. Das Alkaloidgemenge aus Calabar. rief selbst bei 0,5 Milligr. erkennbare gelbliche Färbung hervor, die innerhalb 24—26 ^{h} einer röthlichen Platz machte.

2. Schwefelsäure und Bromwasser bewirkten eine rothbraune Färbung (beim Alk.-Gem. aus Calabar. dunkler).

3. Chlorkalksolution rief auch bei 0,5 Milligr. innerhalb 5 bis 10 ^{m} eine röthliche Färbung hervor, falls je 1 cc. der Chlorkalksolution angewendet wurde. Diese Reaction erhält man noch sicherer

---

[1]) Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 129, p. 115 u. Bd. 141, p. 82.

[2]) Comptes rend. T. 60, p. 1194.

[3]) Aus Calabarbohnen kann es durch Behandlung mit Alkohol (ohne oder mit Zusatz von Säure) völlig extrahirt werden.

[4]) Bei längerem Kochen wird die salzsaure Lösung nussfarben braun, so dass eine Verwechselung mit Veratrin unmöglich ist.

mit starkem Chlorwasser, wenn man das trockene Alkaloid in 2 bis 3 Tropfen desselben auflöst. An der Luft verdunstet, hinterlässt die Mischung einen rothen Rückstand, der in Alkohol löslich ist. Auch mit $KClO^3$ und HCl erhielt Schweder sie.

4. Eine in verd. Schwefelsäure gelöste Probe der Alkaloidmischung macht, im Wasserbade erhitzt, bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak eine Anzahl von Farbenwandlungen — röthlich, gelb, grün, blau — durch.

Die in 3 und 4 beobachteten Roth- und Blaufärbungen beruhen auf der Bildung des sog. *Rubreserins* und des *Physostigminblaues*. Die rothen Lösungen (0,05 Milligr. des ersteren) in Alkohol zeigen ein breites Abs. Band von etwa 528—454 μ. Verfolgt man nach Brasche die Reaction mit Ammoniak, welche Petit angab, so sieht man zuerst das Spectrum ähnlich wie beim Rubreserin. Wird der blaue Rückstand (von 0,01 Milligr.) in Weingeist von 70 % aufgenommen, so zeigt das Spectrum der schön blauen Lös. ein scharfes Band von 616—596 μ, wird er aber mit Wasser oder sehr verdünntem Weingeist gelöst, so zeigt die rothviolette Lösung dies Band nach Gelb hin verschoben (600—586 μ). Wird die *blaue* Lösung mit übersch. NH^3 gemengt, so wird sie grün und das charakt. Spectrum verschwindet. Erst wenn man mit Chloroform ausschüttelt und diese Lösung spectroskopirt, so findet man wieder ein Band etwa bei 650. Bei dickerer Schicht wird Roth und die violette Seite absorbirt und nur gelbes und grünes Licht geht durch. Wird der blaue Rückstand (siehe oben) in conc. H^2SO^4 aufgenommen, so erhält man hellgrasgrüne Lösungen mit einem Band von 680—657 μ. Als Brasche successive die wässrige oder alkohol. Lösung des Rückstandes mit NH^3 und conc. H^2SO^4 mischte, so erhielt er:

blaue Alkohollös., Band 588—582,
rothviolette Wasserlös., Band 595—586,
mit wenig NH^3 (blaugrau), Band 650—648,
mit verd. SO^4H^2 neutral (carmin mit Fluorescenz), Band 593—584,
Ueberschuss von SO^4H^2 (graugrün), Band 680—653.

5. Ueber das Verhalten des Physostigmins gegen Calomel siehe §. 264. 7.

6. Natriumamalgam macht Physostigminlösungen roth und späterer Zusatz von Jodsäure macht violett. Auch Jodsäure allein färbt allmählig violett.

7. Barytwasser giebt bei conc. Lös. einen weissen Niederschlag, der beim Schütteln mit Luft (bei schwächeren Lösungen — Erwärmen) roth wird (Schweder bei 0,005 Milligr.).

8. Eserin (bis 0,005 Grm.) in 1—2 Tropfen rauchender Salpetersäure gelöst, soll beim Erhitzen im Wasserbade gelbe Lösung geben, diese aber, wenn sie unter Umrühren ausgetrocknet worden, einen Rückstand, der in 1—2 Minuten grün wird und dann in Wasser und Alkohol lösl. ist. Im Spectr. solcher Lösung sieht man 2 Abs. Streif. resp. in Roth (670—688) und Indigo (400—418) und ein schwaches Band in Orange.

Von diesen React. konnten 4, 6, 7 direct mit Harn ausgeführt werden, erstere aber nur falls 0,25 Milligr. in 1 Cl. Harn vorlag. 6 gelang auch mit Speichel, auch die Proben mit Kalilauge und mit HCl + $KClO^5$ gelangen direct im Harn.

Der gelbliche Niederschlag, den Bromwasser bewirkt, trat noch bei 1 : 5000, der kermesfarbene mit JJK 1 : 25000 ein. PM fällte gleichfalls 1:25000, KWJ selbst noch solche mit 1:25000. KQJ bei 1 : 10000 gab geringe Opalescenz, KKJ bei 1 : 1000 Niederschlag. $AuCl^3$ fällte in Lösungen 1 : 2000. Der Niederschlag wurde schnell reducirt. $PtCl^4$ präcipitirte selbst bei 1 : 250 nicht, $HgCl^2$ bei 1 : 500 nicht, wohl aber bei 1 : 250. Der Niederschlag wurde bald röthlich. T fällte in der Verdünnung 1 : 1000, P bei 1 : 250 noch nicht, Kaliumbichromat bei 250 schwach, doch trat nach längerem Stehen in der Flüssigkeit blutrothe Färbung ein. Physostigmin bewirkte bei Versuchen, welche Vée und Léven[1]) ausgeführt, noch in Dosen von 0,0005 Milligr. bei Meerschweinchen und Kaninchen Contraction der Pupille.

Es konnte dargethan werden, dass das mit Blut gemengte und drei Monate aufbewahrte Physostigmin (auf 100 cc 2 Milligr.) sich innerhalb dieser Zeit zersetzt hatte [2]).

§. 282. **Eseridin** kann in ähnlicher Weise ausgeschüttelt werden wie Physostigmin und es theilt auch die meisten chem. Reactionen desselben. Zur Unterscheidung empfiehlt Schweder zu verwerthen, dass bei der Probe 4 mit NH^3 ein *grüner* Rückstand erhalten wird, dass es Jodsäure reducirt und Jod abscheidet, dass der weisse Niederschlag, den es mit ammoniak. Lösung von Silbernitrat giebt, bald reducirt wird (Eserin nicht), dass der Tanninniederschlag desselben mit Bromwasser grün wird, dass der Niederschlag mit $AuCl^3$ schneller als beim Physostigmin reducirt und bläulich wird, dass es mit Pikrins. krystallinischen Niederschlag giebt und dass manche seiner Niederschläge mit Gruppenreagentien bald blassrosa werden.

---

[1]) Compt. rend. T. 60, p. 1194. Vergleiche auch L'Union médicale 1865. Nr. 43, p. 94.

[2]) Bei den häufiger vorkommenden Vergiftungen mit Theilen (namentlich Samen) des Cytisus Laburnum wird es zweckmässig sein, auch über die Eigenschaften des in dieser Pflanze vorkommenden alkaloidischen Giftes, des *Cytisins*, das auch in Sophora tomentosa vorkommen soll und mit *Ulexin* identisch ist, einige Notizen zu geben. Ich verweise in Betreff der Wirkungsweise dieses Alkaloides auf die toxicologischen Untersuchungen Marmé's Nachrichten d. k. Ges. d. W. zu Göttingen Jg. 1871 u. 1887, auf Radziwillowicz, „Ueber Nachw. und Wirk. des Cytisins". Diss. Dorpat 1887 und auf die dort veröffentlichte Casuistik der Cytisinvergiftung, ferner auf Pharmac. Journ. a. Trans. Jahrg. 1868 (Febr.), p. 395 (mit der Rinde ausgeführte Vergiftung), Hinkeldeyn in der deutschen Klinik, Jahrg. 1873, p. 252, Nr. 27. Die chemischen Verhältnisse des Cytisins wurden namentlich von Aug. Husemann, Marmé (Ztschr. f. Chem., Jahrg. 1865, p. 161 und N. Jahrb. f. Pharm. Bd. 31, p. 193 (1869) und Partheil Arch. f. Pharm. Jg. 1892, p. 448 geprüft. Aus ihren Versuchen geht hervor, dass Cytisin eine sehr starke Basis ist, die in Wasser und Alkohol sehr leicht, schwer in Aether, Benzol und Chloroform sich löst. $PtCl^4$ giebt eine in Wasser nicht sehr schwer lösliche Doppelverbindung, $AuCl^3$ fällt das Alkaloid aus verdünnten Solutionen, Quecksilberchlorid und Kaliumbichromat aber auch aus conc. nicht. KQJ giebt in Lösungen bis 1 : 7000 weissen, allmählig krystallinisch werdenden, KKJ sogleich krystallinischen Niederschlag, JJK fällt aus Lösungen bis 1 : 15000, desgl. Bromwasser. PM trübt noch bei 1 : 30000, Gerbsäure und P bei 1 : 3000. Conc. Schwefelsäure löst farblos. Auf Zusatz von Salpetersäure tritt dann orange, von Kaliumbichromat schmutzigbraune Färbung ein. Erdmann's Reag. färbt gelbbraun. Mit einer Lös. von Fe^2Cl^6 wird es nach v. d. Moer blutroth und dann beim Kochen mit Wasserstoffsuperoxyd blau. KWJ fällt granatroth. Durch Ausschütteln mit Aether, Benzol kann Cyticin der wässrigen Lösung nicht

Pilocarpin und Jaborin [1]).

§. **283.** Nachdem die *Jaborandiblätter* (*Pilocarpus pennatifolius)* in der Therapie Verwendung gefunden, wird es zweckmässig sein, auch über das in ihnen wirksame Alkaloid *Pilocarpin* und das neben demselben gewonnene *Jaborin etc.* einige Notizen zu geben.

Hinsichtlich der **Wirkung** des Pilocarpins auf höhere Thiere ist besonders auf die Schweiss-, Thränen- und Speichelsecretion aufmerksam zu machen, die es schon in kleinen Dosen nach innerlicher und subcutaner Application veranlasst. Es vermehrt den Glycosegehalt des Blutes und der Milch, bewirkt aber nach Cornevin keine Glycosurie. (Bei Application auf das Auge soll es Myose bewirken.) Bei Fröschen ruft es Vergiftungssymptome, welche einigermassen an diejenigen des Nicotins erinnern, hervor: Athembeschleunigung, geringe allgemeine Parese, tetanische Streckungen etc. werden nach 2 Ctgr. wahrgenommen, aber die Thiere erholen sich ziemlich schnell von denselben. Abweichend wirkt das *Jaborin,* welches durch Einwirkung von Baryt auf Pilocarpin entsteht und von dem es noch zweifelhaft, ob es in der Jaborandi präformirt vorkommt. Es veranlasst nach Subcutaninjection bei Fröschen etc. ähnliche Symptome wie Atropin [2]). Sehr bedenklich ist bei diesem fast antagonistischen Verhalten des Jaborins und Pilocarpins, dass im Handel vorkommende Präparate stark mit Jaborin gemengt sind und dass diese Beimengung vorläufig durch physikalisch-chemische Untersuchungen weit weniger sicher wie durch physiologische dargethan werden kann. Auch noch eine andere Beimengung der Pilocarpinpräparate, das *Jaborandin* [3]), ist beobachtet worden. Durch Einwirkung von Salz- oder Salpetersäure erhielt man aus Pilocarpin das *Pilocarpidin.* Pilocarpin und Jaborin können nach meinem Untersuchungsverfahren isolirt werden. Sie gehen aus saurer wässriger Lösung in Petroläther und Benzol nicht, in Chloroform spurweise über. (Aus *neutralen* Salzen des P. und J. geht die Hälfte des Alkaloides in Chloroform und Aether über.) Aus alkalischer Flüssigkeit werden

---

entzogen werden, wohl aber durch Chlorof. und Amylalkohol. Nach Subcutananwendung wurde Cytisin im Harn und Speichel, nicht aber in Leber, Niere, Magenwand nachgewiesen (Radziwillowicz). Ueber *Hypophorin* ein Alkal. der Papilionacea Hypophorus subumbrans s. Arch. f. exp. Path. Bd. 32 (1893), p. 313.

[1]) Vergl. Marmé Nachr. d. Göttinger Ges. d. W. Jg. 1878, N. 3, Lewin Char. Ann. Jg. 1878, Nawrocki Centrbl. f. d. med. Wissensch. Jg. 1878, Feb. 9, Challand und Rabow Bullet. de la Soc. méd. de la Suisse. Jg. 1877, p. 2 u. 3, Brenac „Rech. comp. sur le jaborandi, la pilocarpine et la jaborine". Lyon 1881. Hamm. Beitr. z. Kenntn. d. Pilocarp. Wirk. Diss. Greifswald 1892.

[2]) Harnack u. Meyer Annal. de Ch. u. Ph. B. 204, p. 671 (1880) u. Hardy und Calmels Compt. rend. T. 102, p. 1116 u. p. 1251.

[3]) Vergl. Arch. f. Pharm. Jg. 1882, p. 336.

sie nicht durch Petroläther, wohl aber durch Benzol und leichter durch Chloroform aufgenommen.

§. 284. **Pilocarpin** bildet eine terpentinartige Masse, schwerlöslich in Alkohol und Aether; rechtsdrehend. Mit den meisten Gruppenreagentien giebt es recht schwerlösl. Niederschläge.

Pilocarpidin ist leichter lösl. in Wasser, schwerer lösl. in Aether und Benzol.

Jaborin ist schwerer löslich in Wasser, leichter löslich in Aether als Pilocarpin. Es besitzt grössere Basicität als dieses und wird aus Aetherlösung durch Salpetersäure früher als Pilocarpin gefällt. Das dabei entstehende Nitrat des Jaborins ist pulverig, das des Pilocarpins krystallinisch.

Mengt man Pilocarpin mit Calomel, so tritt an feuchter Luft bald Schwarzfärbung ein. Vergl. auch §. 264 und §. 274. 2.

Charakteristische **Farbenreactionen** des Pilocarpins und Jaborins sind nicht bekannt.

Mit Schwefelsäure, Erdmann's Reagens, Fröhde's Reagens geben sie keine auffallenden Reactionen, mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat tritt beim Pilocarpin Grünfärbung ein [1]).

Aus Extracten der Jaborandiblätter wird man durch Petroläther (sauer) mitunter etwas des die Mutterpflanze charakterisirenden *äther. Oeles* ausschütteln können.

Die Opiumalkaloide.

Morphin, Narkotin, Kodein, Papaverin, Thebain, Narcein.[2])

§. 285. Diese und andere, weniger gut untersuchte Alkaloide kommen im **Opium**, dem eingetrockneten Milchsafte der unreifen Mohnfrüchte (Papaver somniferum L.), vor. Durch dasselbe gelangen sie in eine Anzahl pharmaceutischer Präparate: das *Opiumextract*, die *Opiumtinctur u. s. w.* Auch in den getrockneten unreifen *Mohnfrüchten* hat man einige der genannten Alkaloide aufgefunden. Die Menge des Morphins, nach der man den Werth des in den Handel kommenden Opiums beurtheilt, ist eine schwankende. Schlechtere Handelssorten, wie sie meistens zum Rauchen oder von den Opiumessern des Orients benutzt werden, haben oft kaum 3 %, die besseren Sorten, wie sie in den Apotheken angewendet werden, enthalten mindestens 8 %; in den besten Proben findet man 18 %.

---

[1]) Brasche konnte im Spect. nichts charact. erkennen. Eine von Poehl beobacht. Absorpt. erhielt er auch mit Alkohol, $K^2Cr^2O^7$ und SO^4H^2. Mit Pilocarpinmischung sah er nur bei zunehmender Dicke der Schicht Absorptionen von Violett und Roth aus, bei denen zuletzt nur Grün übrig blieb. Die von mehreren Pharmacopöen angegebene Grünfärbung von rauchender Salpetersäure durch salzsaur. Pilocarpin sah Nagelwoort nur, wenn das Salz wasserhaltig war.

[2]) Ueber seltenere Opiumalkaloide vergl. Hesse Annal. d. Chem. u. Ph. Bd. 153, p. 62 und Suppl. 8, p. 261. Ueber Toxikologie des Hydrocotarnins vergl. N. Rep. f. Pharm. Bd. 22, p. 321 (1873), über diejenige des Cryptopins u. Laudanins. Jahresber. f. Ph. 1874, über Laudanosin Falk Arb. aus d. phys. Anst. in Leipzig 1876 und Jahresb. ib. 1877, s. f. v. Engel Arch. f. exp. Path. Jg. 1890, p. 419 (Protopin), Kobert Merck's Ber. f. 1891 (Tritopin), Kander Arch. f. Pharm. Jg. 1890, p. 419 (Tritopin, Laudanin, Laudanosin, Protopin, Cryptopin), Selle ib. p. 456 (Protopin), E. Schmidt, Jb. Jg. 1893, p. 174, Hans Meyer, Arch. f. exp. Path. Jg. 29 (1892), p. 396.

Neben diesem kommt das Narkotin zu 0,5—11 %, Kodein zu cc. 0,5, Thebain zu 0,3 %, Papaverin und Narcein wohl kaum über 0,2 % im Opium vor. Theilweise sind die Alkaloide im Opium an Mekonsäure gebunden.

Die vielseitige Anwendung, welche Opium in der Medicin und als Genussmittel findet, bringt es mit sich, dass nicht selten bei gerichtlich chemischen Untersuchungen die in demselben vorhandenen Alkaloide aufgesucht werden müssen. Auch gehören ja, wie das aus der Bekanntschaft des grossen Haufens mit den giftigen Eigenschaften des Opiums zu erwarten ist, Vergiftungen mit dieser Drogue nicht zu den Seltenheiten. In solchem Falle wird es oft seine Schwierigkeiten haben, nachzuweisen, ob in der That das Opium in der Absicht, eine Vergiftung auszuführen, oder als Arznei- oder Genussmittel in das Untersuchungsobject gelangte. Dass man bei einer Untersuchung auf die Alkaloide des Opiums vorzugsweise die in grösserer Menge vorhandenen — Morphium und Narkotin — zu berücksichtigen hat, liegt auf der Hand. Nächst dem Opium werden, sowohl als Arzneimittel wie auch in verbrecherischer Absicht, vorzugsweise das *Morphium und seine Salze* (*M. sulfuricum, aceticum, hydrochloratum etc.*) angewendet. Auch das *Kodein, Papaverin* und *Narcein* sind als Medicament ausgenutzt worden, theils als freie Basen, theils in Salzform (Narcein auch mit Na und Salicylsäure als Doppelsalz — Antispasmin).

§. **286.** Die **Wirkung** des Opiums auf den thierischen Körper ist grösstentheils derjenigen des Morphiums gleich, welches energischer wirkt, als diejenigen anderen Opiumalkaloide, die mit ihm quantitativ die Hauptmasse des Opiums ausmachen (Narcotin)[1]. Auch hier ist die *Dosis letalis* schwer festzustellen, weil bekanntlich eine sehr ungleiche Widerstandsfähigkeit bei verschiedenen Menschenracen, Nationalitäten, Individuen beobachtet wird und weil leicht Gewöhnung stattfindet. Bei kleinen Kindern wirken oft sehr kleine Mengen tödtlich (0,001), bei solchen von etwa 5 Jahren 0,01—0,03 Grm. Für Erwachsene wird 0,4 Grm. als letale Dosis angegeben. (Aufnahme per os.)

Unter den Erscheinungen, die eine (Opium-) Morphiumvergiftung anzeigen, sind die anfängliche Aufregung, die bald in das Stadium der Erschlaffung übergeht, und der meist durch Asphyxie oder Apoplexie herbeigeführte Tod zu nennen. Im Zusammenhange mit der bezeichneten Todesart zeigen sich bei der Section starke Hyperämie des Hirnes, oft Blutextravasate und Wasseransammlungen in den Ventrikeln. Auch in den Lungen lässt sich oft Bluterguss nach-

---

[1]) Eine Vergleichung der Wirkungen der wichtigeren Opiumalkaloide ist von Claude Bernard ausgeführt. Vergl. Compt. rend. T. 59, p. 406, aber auch Albers im Arch. f. path. Anat. Bd. 26, p. 225. Spätere Arbeiten von Falk siehe im Jg. 1870 u. 1871 der deutschen Klinik, ferner Plugge im Arch. f. Pharm. Jg. 1886.

weisen. Die Schleimhäute des Magens und Darmes sind in den meisten Fällen nicht entzündet.

Eine Aufnahme des Morphiums in's Blut findet statt, doch bleibt das Alkaloid nicht lange in demselben. Bei Vergiftungsversuchen an Thieren, die von Kauzmann ausgeführt und später von Schneider wiederholt worden, liess sich sehr bald eine Abscheidung eines wie Morph. reagirenden Alkaloides durch den Harn nachweisen, sowohl wo das Gift vom Darme, als wo es vom Unterhautzellgewebe aus wirkte. Wenn ein Vorkommen des letzteren Alkaloides im Harne von Menschen hie und da nicht nachgewiesen werden konnte, so wird das negative Resultat wohl nicht selten in der befolgten Abscheidungsmethode seine Erklärung finden. Lefort beobachtete bei Menschen nach anhaltendem Gebrauche eine partielle Abscheidung des Morphins durch den Harn [1]). Da das Alkaloid eine der am meisten zur Zersetzung geneigten Pflanzenbasen ist, so war eine partielle Zersetzung im Körper zu erwarten. Wir wissen jetzt, dass der grössere Theil in das unwirksame *Pseudomorphin* (*Oxydimorphin*) umgewandelt wird. Man würde bei Untersuchungen auf Morphin namentlich Magen und Darm, Blut und die besonders blutreichen Organe berücksichtigen müssen, dürfte aber in diesen letzteren (mit Ausnahme der Leber) kaum mehr erwarten, als dem Blutgehalte des Organes entspricht. In den Faeces ist reichlich Pseudomorphin zu finden (siehe später). Denn Morphin wird durch die Magen- und Darmschleimheit und (nach Rosenthal) namentlich den Speichel aus dem Blute abgeschieden und desshalb auch nach Subcutananwendung im Inhalt dieser Organe aufgefunden. Auch in die Milch geht es über. In feuchten Gemischen mit anderen organischen Stoffen hält sich das Morphin wenigstens einige Wochen lang.

§. **287.** Die **Resorption** der übrigen Opiumalkaloide ist von Kubly [2]), Kauzmann, Schneider und Schmemann [3]) geprüft worden.

---

[1]) Vergl. hierüber und über die ältere Literatur Beitr. z. gerichtl. Chem., p. 129; ausserdem Vogt im Arch. f. Pharm. Bd. 7, p. 23, Bornträger ib. Jg. 1880, Bd. 17, p. 721, Landsberg in Pflüger's Arch. f. Physiol. Bd. 23, Eliassow „Beitr. zur Lehre vom Schicksal d. Morph. im Organismus". Diss. 1882, Burkart „Ueber Wesen und Behandl. der chron. Morphiumvergiftung" i. d. Samml. klin. Vorträge No. 337. No. 16. Donath behauptet (Pflüger's Arch. Jg. 1886, p. 528) selbst nach grossen Dosen subcutan angewendeten Morphins dasselbe nicht im Harn nachgewiesen zu haben. Er nimmt im Körper eine Zersetzung des Alkaloides an, ähnlich derjenigen des Chinins. Letztere ist gewiss nicht zu leugnen, aber *kleine* Morphinmengen können auch unzersetzt im Harn auftreten. Vergl. ferner Ph. Ctrh. Jg. 1889. N. 14, Tauber Ch. Ctrbl. Jg. 1890. II. p. 666, Lamal Bullet. de l'Acad. de Méd. De Belg. Jg. 1888, Alt in Berl. kl. Wochenschr. Jg. 1889, N. 25.

[2]) Pharm. Ztschr. f. Russl. Jg. 5, p. 457.

[3]) Kauzmann „Beitr. z. gerichtl. Chem. Nachweis des Morphins und Narkotins". Dissert. Dorpat 1866. Schmemann „Beitr. z. gerichtl. Chem. Nachweis des Kodeins, Thebains, Papaverins und Narceins". Dissert. Dorpat 1870. Schneider „Ueber die Schicksale des Caffeins und Theobromins

Diese Versuche ergeben, dass *Narkotin* gleichfalls zum Theil bald in's Blut aufgenommen und durch den Harn wieder abgeschieden wird, dass es sich in Leber und Milz darthun, auch im Magen und Darmtractus (44 Stunden nach der Darreichung) noch nachweisen lässt. Auch bei einer Opiumvergiftung liess sich ausser dem Morphin das Narkotin aus den bezeichneten Organen isoliren.

Kodein wurde nach der Einführung per os in denselben Organen wie Morphin und Narkotin dargethan, nach Subcutaninjection in Magen, Darm, Blut, Harn und Leber. Bei nicht tödtlichem Verlaufe einer Intoxication wurde Alkaloid durch den Harn ausgeschieden, das in den meisten React. dem Kodein glich.

Kodein [1]) scheint, wie es chemisch dem Morphin am ähnlichsten ist, auch insofern ihm zu gleichen, als es im Körper theilweise zersetzt und — subcutan angewendet — in den Darmcanal abgeschieden wird.

Thebain gewährte ähnliche Resultate, nur wurde weit weniger durch den Harn eliminirt, wahrscheinlich weil dieses leicht veränderliche Alkaloid in der Blutbahn reichlichere Zersetzungen erfährt.

Papaverin fand sich bei der Einführung per os mit Ausnahme der Milz in allen Organen reichlich, namentlich in Leber, Galle und im Harne. Nach subcutaner Anwendung war es gleichfalls reichlich im Harne und der Leber, in geringer Menge auch im Gehirne und dem Dünndarme zu finden. Wie ich später zeigen werde, findet sich neben dem reinen Papaverin im Handel auch ein Präparat, welches mit kalter Schwefelsäure tiefblauviolette Färbung (ähnlich wie Fumarin) annimmt. Auch dieses bietet in der Wirkung keine besonderen Unterschiede dar. Der Bestandtheil, welcher die Schwefelsäurereaction giebt, lässt sich mit dem Papaverin wieder aus dem Magen, der Leber und dem Blute isoliren.

Narcein scheint langsam resorbirt zu werden und findet sich deshalb lange im Magen und Darme. Aber auch aus dem Blute und den blutreichen Organen konnten wir es wiedergewinnen. Es scheint vorzugsweise durch den Harn und die Galle wieder aus dem Blute secernirt zu werden.

Kodein, Thebain, Papaverin, Narcein waren nach zweimonatlichem Stehen in Blutgemischen wieder aufzufinden. Der schon erst bezeichnete Gemengtheil käuflichen Papaverins schien während dieser Zeit der Fäulniss nicht widerstehen zu können.

Wo Opium geraucht wird, verflüchtigt sich etwas Morphin neben aromat. Substanzen, welche nach Moissan nicht sehr stark wirkend sind. Wird aber, was in der Praxis stattfindet, der in der Pfeife zurückbleibende Theer (Dross) stärker erhitzt und geraucht,

---

im Thierkörper nebst Untersuch. über den Nachweis des Morphins im Harn". Dissert. Dorpat 1884.

[1]) Vergl. auch Tauber „Ueber Schicksale des Kodeins im Org." Strassburg 1892, ferner Kobler in d. Wien. kl. Wochenschr. Jg. 1890. N. 12, Löwenmeyer in der Deutsch. Med. Wochenschr. Jg. 1890. N. 20.

so enthält der Rauch reichlich Morphin und starkwirkende Körper wie Pyrrhol, Hydropyridinbasen etc. Ch. Ctrbl. Jg. 1893. I. p. 159.

§. **288.** Ueber den **Nachweis des Morphins** liegen uns folgende Erfahrungen vor:

Die Methode von Stas ist nicht ohne Weiteres zu empfehlen. Wenn das freigemachte Alkaloid in die krystallinische Modification übergeht, so ist es in Aether so gut wie unlöslich und wenn Morphium durch Alkalien oder Ammoniak aus seinen Salzen abgeschieden worden, so ist der Uebergang des durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels gelösten Antheiles in Aether schwerlich ein vollständiger. Endlich wird amorphes Morphium aus ätherischer Lösung bald wiederum in krystallinischer Form abscheiden.

Essigäther ist dem Aether vorzuziehen, indessen gewinnt man auch hier nicht die ganze Menge des Alkaloides, namentlich, weil Ammoniak einen Theil des Morphins im Wasser znrückhält.

In Petroleumäther geht Morphin weder aus der sauren, noch aus der alkalischen Lösung über, in Benzol aus der alkal. nur spurweise. Auch in Chloroform wandert es aus der alkalischen Lösung nur langsam und aus der sauren gar nicht über.

Gute Erfolge hat man, wenn man *Amylalkohol anwendet.* Man muss aber *sofort, nachdem das Alkaloid in Freiheit gesetzt wurde, es durch Amylalkohol ausschütteln, ehe das Morphium krystallinisch geworden.* Beim Verdunsten der gemischten Amylalkohollösungen hinterbleibt Morphin meist amorph. Ein Verlust durch Verflüchtigung ist nicht zu befürchten. *Statt des Amylalkohols kann man auch Amylacetat anwenden,* in dem ich ein gutes Lösungsmittel für Morphium erkannte (§. 268).

Will man Harn oder Galle auf Morphin untersuchen, so muss man die sauren wässrigen Auszüge mehrmals mit Amylalkohol ausschütteln, um den Harnstoff und die Gallensäuren fortzuführen. Unterbleibt dies, so würden sie das Morphin verunreinigen. Besonders weil die Gallensäuren gegen Fröhde's Reag., sowie SO^4H^2 und Zucker sich dem Morphin ziemlich ähnlich verhalten, müssen sie beseitigt werden [1]).

Auf eine von Guhl empfohlene Methode des Morphiumnachweises, die mir nur dann Werth zu haben scheint, wenn das Object sehr reich an Morphin ist, will ich nur der Vollständigkeit halber hinweisen. Sie beruht auf der Fällbarkeit des Morphins durch Bicarbonate und der Möglichkeit, aus dem Niederschlage, bevor er abfiltrirt wird, durch Aether fremde Stoffe auszuziehen [2]).

§. **289.** Falls eine **Vergiftung mit Opium** vorliegen sollte, ist zu beachten, dass auch *Narkotin, Kodein, Thebain* und *Papaverin* und ein Theil des *Narceins* mit dem Morphin in den Amylalkohol übergehen würden.

Versuche haben bewiesen, dass in solchem Falle zunächst durch Benzol aus der alkalisch gemachten wässrigen Lösung die drei erst-

---

[1]) Vergl. Schneider in d. Annal. f. Physik. Bd. 147, p. 128.
[2]) Schweizerische Wochenschr. f. Pharm. 1874, p. 37.

genannten Alkaloide ausgezogen werden können und dass Papaverin und Narcein aus saurer und alkalischer Lösung in Chloroform übergehen. Wenn man nach Entfernung des Chloroforms die Flüssigkeit ansäuert, um etwa ausgeschiedenes krystallinisches Morphin wieder zu lösen, mit Amylalkohol überschichtet, mit Ammoniak übersättigt und schnell schüttelt, so kann Morphin mit kleinen Mengen Narcein gewonnen werden. Man behandelt den trocknen Rückstand mit warmem Wasser, welches Narcein leichter löst, als Morphin.

Ein vollständiger Uebergang des *Narceins* in Amylalkohol oder Chloroform wird schwierig erreicht, indessen findet sich doch in der sauren Chloroformausschüttelung so reichlich Narcein, dass die Reactionen gelingen. Ueber die Methode Salomon's habe ich schon in §. 246 gesprochen.

§. 290. Wäre man sicher, dass nur Opiumalkaloide zugegen sind, und wollte man neben Morphin auch die übrigen aufsuchen, so könnte man die Basen **Narkotin, Kodein, Thebain** (und etwas *Papaverin*) aus dem nach Verdunsten der Benzollösung bleibenden Gemenge zunächst gemeinschaftlich abscheiden. Kodein könnte man durch kalten Amylalkohol lösen, aus dem hier bleibenden Rückstande Thebain durch essigsäurehaltiges Wasser (auf 10 cc. Wasser höchstens 15 Tropfen Essigsäure) ausziehen. Narkotin bliebe wenigstens zum Theil zurück[1]). Uebrigens nimmt, wie schon früher gesagt, Chloroform schon aus der *sauren* Lösung die Alkaloide *Thebain, Papaverin* und *Narcein* (nebst Spuren von Narkotin) auf (und Amylalkohol des Narkotin reichlicher). Man könnte demnach diese zuerst fortnehmen, dann durch Benzol aus der alkalisch gemachten Lösung das Kodein und Thebain (Trenn. durch übersch. NH^3, das Thebain fällt) und endlich durch Amylalkohol das Morphin und den Rest des Narceins entziehen.

Häufig dürfte es bei den kleinen Mengen von Kodein, Thebain und Papaverin, die bei einer Vergiftung mit Opium zu erwarten sind, nicht gelingen, jedes einzelne dieser Alkaloide zu isoliren.

§. 291. **Eigenschaften.** Das **Morphium** bildet säulenförmige rhomb. Krystalle[2]), die luftbeständig sind und bei 120° 5,95 % Krystallwasser abgeben. Sie schmelzen bei 230°. Morph. ist in der Kälte in 1000 Theilen Wasser löslich (960 Theile von 18¾ °C. nach Abl.), von kochendem Wasser braucht es zwischen 400 bis 500 Theile. Die wässrige Lösung reagirt alkalisch, sie zeigt Circularrotation nach links. Ein Theil des Alkaloides bedarf nach Merck 90 Theile kalten Alkohols von 96 % Tr. (Lösung wird durch Wasser nicht gefällt), nach Buchholz und Brandes 24 Theile kochenden Alkohol von 92 % Tr.; von absolutem Alkohol bedarf es nach Pettenkofer in der Kälte 40 Theile, bei Siedehitze (Duflos) 13,3 Theile. In Aether ist es schwer löslich und zwar, wenn es krystallinisch, fast dreimal schwerer, als wenn es frisch gefällt und amorph vorliegt. Wasserhaltiger Aether löst fast gar nicht, alkoholhaltiger leichter als reiner Aether.

---

[1]) Aus neutralen Salzlösungen werden auch bei grosser Verdünnung nach Plugge durch (neutrales) Natriumacetat gefällt: Papaverin, Narkotin, aus concentrirteren auch Narcein und zwar in der Form freier Basen. Arch. f. Pharm. Jg. 1886, p. 993, Jg. 1887, p. 343 u. p. 793. Vergl. auch p. 235 Anm.

[2]) Es gelingt mitunter durch Lösen des aus Organen abgeschiedenen Morphins und Fällen mit Ammoniak diese Krystalle herzustellen.

Essigäther löst 0,213 %. Von Chloroform sind nach Pettenkofer 175 Theile zur Lösung erforderlich. In Benzol ist Morphin fast unlöslich. Kalter Amylalkohol löst 0,260 %. Verdünnte Säuren lösen Morphium leicht. Die Lösungen geben meist gut krystallisirte Salze, sie werden durch Ammoniak, Alkalihydrate, Barythydrat, Kalkhydrat, Magnesia zersetzt. Doch lösen alle genannten Fällungsmittel mit Ausnahme der Magnesia, wo sie im Ueberschusse angewendet werden, wieder einen Theil oder alles präcipitirte Alkaloid auf. Eine Lösung von Morphin in Aetzammoniak setzt in dem Maasse, als das überschüssige Ammoniak an der Luft abgedunstet wird, Morphium krystallinisch ab. Auch die Lösungen in Kali- und Natronhydrat, in Baryt- und Kalkwasser geben einen Theil oder alles Alkaloid ab, wenn man sie Kohlensäure anziehen lässt oder Chlorammonium zusetzt. Den sauren und alkoholischen Lösungen entzieht frisch geglühte Knochenkohle das Morphium.

Reactionen des Morphins (und Oxydimorphins):

1. Eisenchlorid bringt in der neutralen Lösung des salzsauren oder des schwefelsauren Morphiums eine königsblaue Färbung hervor. Vorhandensein freier Säure und Ueberschuss von Fe^2Cl^6 sind zu vermeiden. Die Probe tritt nur dann befriedigend ein, wenn das Morphin sehr rein ist. Ueber 1 : 5000 darf nicht verdünnt werden. Gegenwart von Strychnin verringert die Empfindlichkeit. Hat man sehr kleine Mengen von Morphin, so übergiesse man den *trocknen* Alkaloid-Rückstand auf dem Uhrgläschen mit verd. Eisenchloridlösung. Oxydimorphin reagirt wie Morphin.

2. Fröhde's Reagens (conf. §. 226. 20) löst violett [1]) (ebenso Oxydimorphin). Die Mischung wird später blau, grün, gelb und röthlich (0,000005 Grm.). Caffein, Strychnin sollen nicht stören. Wird im Fröhde'schen Reagens statt des Molybdates ein Wolfraniat oder Titanat angewendet, so färbt sich die Mischung rothviolett bis rothbraun (Flückiger).

3. Von Schwefelsäure wird Morphin farblos (Oxydimorphin gelb) gelöst, aber (0,00001) giebt nach mehrstündigem Stehen oder Erwärmen auf 100 ° mit Salpetersäure oder Salpeter [2]), auch mit etwas

---

[1]) Mit Schwefelsäure und molybdänsaurem Ammon hat Nagelwoort die Reaction noch durch 0,000001 Grm. erhalten.

[2]) Favre und Hasselden haben darauf aufmerksam gemacht, dass gewisse Bestandtheile der *Gewürznelken* und des *Piments* in ähnlicher Weise wie das Morphin durch Salpetersäure und Salpeter-Schwefelsäure verändert werden, demnach die Zulässigkeit dieser Reactionen angezweifelt. Es gab mir das Anlass (vergl. Beitr. z. ger. Chem., p. 23) zu bemerken, dass den *sauren* Auszügen der Gewürznelken durch Petroläther das flüchtige Oel, durch Benzol und Amylalkohol Caryophyllin entzogen würden, welches letztere allerdings gegen die oben erwähnten Reagentien sich wie Morphin verhält. Einer Verwechslung mit diesem ist indessen schon dadurch vorgebeugt, dass das Caryophyllin der *sauren* Lösung entzogen werden kann. Aehnlich ist es beim *Piment*. Auch hier wird aus der *sauren* wässrigen Auflösung an Benzol, Chloroform und Amylalkohol ein Stoff abgegeben, der die Husemann'sche Probe wie Morphin giebt. Von Schwefelsäure und Fröhde's Reagens wird derselbe braun und später kirschroth gelöst. Es sind also auch hier Mittel zur Unterscheidung vorhanden. Die ammoniakalischen Auszüge des Piments geben an Petroläther ausserdem ein dem Coniin ähnliches Alkaloid ab.

Eisenchlorid oder Cl., Eau de Javelle etc. versetzt, violettblaue, später dunkelrothe und grüne Färbung (Husemann), Oxydimorphin verhält sich ebenso. Mit Erdmann's Reagens (§. 226. 19) wird Morphin roth, dann braun und grünlich. Verrührt man mit Wismuthnitrat und SO^4H^2, so tritt Schwarzfärbung ein. Mit Salpetersäure allein wird M. röthlich, dann gelb. (Zinnchlorür macht dann rothbraun, Schwefelammon entfärbt). Oxydimorphin wird von NO^3H orangeroth bis blutroth gelöst.

4. Vanadinschwefelsäure löst röthlich, vorübergehend blauviolett werdend. Uranschwefelsäure [1]) macht nach Brociner bei schwachem Erwärmen grün. Flückiger's Chrom - Schwefelsäure (§. 226. 21) löst grün, später braun.

5. Mischungen von Zucker und Morphin (ebenso Kodein) werden durch Schwefelsäure weinroth (bis $^1/_{100}$ Milligr.), nach Weppen besonders, wenn man noch eine geringe Menge von Bromwasser zusetzt. Oxydimorphin wird mit SO^4H^2 und Zucker grün.

6. Wird Morphin mit einigen Tropfen reiner Schwefelsäure erwärmt und dann reines Kaliumperchlorat zugefügt, so entsteht nach Siebold [2]) tiefbraune Färbung (0,0001 Grm.). Mit anderen Alkaloiden hat S. die Reaction nicht erlangt. Reine Perchlorsäure von 1,14 sp. Gew. giebt mit Morphin keine Farbenreaction. (Untersch. von Brucin und Aspidospermin etc.)

7. Erwärmt man Morphin mit einer Mischung aus 2 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Wasser auf 150°, so entsteht Sulfomorphid, welches nach dem Erkalten durch Ammoniak frei und durch Schütteln mit Chloroform, dem es rothe Farbe verleiht, sichtbar gemacht werden kann (0,25 Milligr. — Nadler). Kodein reagirt ähnlich. Oxydimorphin giebt grüngelbe Färbung in Chlorof. Jorisson giebt nach dem Erhitzen mit conc. Schwefelsäure einen kleinen Krystall von Eisenvitriol hinzu, erwärmt nach Vertheilung des letzteren nochmals und überschichtet mit Salmiakgeist, wobei eine rothe bis violette Zone eintreten und zugleich das Ammoniak blau gefärbt werden soll (0,0006 Grm.). (Kodein soll die Reaction nicht theilen, Oxydimorphin bei diesem Vers. nur rothbraune Färbungen geben.) Arnold erwärmt Morphin mit etwas conc. Schwefelsäure und mischt dann mittels eines Capillarröhrchens tropfenweise 30—40procentige alkoholische Kalilauge hinzu. Morphin wird dadurch gelblich, dann schmutzigroth, dann blau, durch mehr Kalilösung kirschroth. Wenn A. dann mit Wasser aufnimmt, so löst sich ein Theil rothviolett, während das Ungelöstbleibende blau bis blaugrün wird. Wenn er die alkoholische durch wässrige Kalilauge ersetzt, so tritt rothe, dann moosgrüne Färbung ein. Kodein soll diese Morphinreactionen theilen, wenn es mit der Schwefelsäure bis zur

---

[1]) Durch Lösen von uransaur. Ammon in conc. Schwefelsäure (etwa 1 : 35—40) dargestellt.

[2]) Pharmaceutical Journ. and Trans. Jahrg. 1873, Octob. 18, p. 309.

beginnenden Bräunung erhitzt wird. Oxydimorphin giebt beim Arnold'schen Versuch Braunfärbung.

8. Chlorwasser färbt Morphin gelblich, Ammoniak dann roth und später braun (höchstens 1 : 1000). In Mischungen von Chinin und Morphin wird zunächst die Gelbfärbung des letzteren mit Chlorwasser allein beobachtet. Nach Ammoniakzusatz wird die Flüssigkeit bei Vorwalten des Morphins braun, beträgt dies weniger wie 1 : 1000, grün (Flückiger). Oxydimorphin verhält sich dem Morphin ähnlich.

9. Jodsäure und Ueberjodsäure werden durch Morphium zersetzt und Jod abgeschieden. Letzteres färbt die Flüssigkeit gelb (selbst bei Verdünnung mit 2000 Th. Wasser), geht beim Schütteln derselben mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff in diese über, indem die neue Lösung selbst bei 1 : 10000 violette Farbe annimmt, und färbt Stärkekleister blau [1]). Die gelbe Färbung der mit Jodsäure versetzten Morphiumlösung wird auf Zusatz von Ammoniak intensiver (Morphin 1 : 10000 gelöst, soll dann noch erkannt werden). Strychnin hindert diese Reaction nicht. (Vergl. §. 229.) Oxydimorphin reagirt wie Morphin.

10. Salpetersaures Silber wird schon in der Kälte von einer Morphinlösung (1 : 1000) reducirt. Ammoniakalische Kupfervitriollösung wird durch Morphin und Oxydimorphin smaragdgrün gefärbt.

11. Der Niederschlag des Morphins und Oxydimorphins mit PM wird nach Struve [2]) durch conc. Schwefelsäure sogleich blau, beim Erwärmen dunkelbraun. Derselbe giebt auch mit Jodsäure und Chloroform die Jodreaction (9). Kalilauge färbt ihn sogleich blau, dann braun und endlich dauernd orange. Aus der an der Luft eintrocknenden Flüssigkeit scheiden sich allmählig orange Tropfen aus. Dies Verhalten kann zur Untersuchung des Chinins auf Morphinbeimengungen dienen. Der Niederschlag des reinen Chinins wird durch Kali hellgelblich, nicht blau, gelöst unter Abscheidung weissen Chinins. Ein Herr Fr. Br. und Hager benutzten zur Unterscheidung des mit Morphin verunreinigten Chinins das ungleiche Verhalten beider Alkaloide gegen Kaliumeisencyanid. Morphin reducirt dasselbe und giebt deshalb in klaren Lösungen von Kaliumeisencyanid und Eisenchlorid [3]) blauen Niederschlag von Berlinerblau. (Siehe aber §. 229.)

12. Rhodankalium fällt aus den Lösungen des salzsauren und schwefelsauren Morphiums weissen octaedrisch-krystallinischen Niederschlag, aber bei Verdünnung 1 : 25 noch nicht (vergl. Anm. zu p. 235).

13. Jodsäureanhydrid und conc. Schwefelsäure färben Morphin tiefviolett, dann hellbraun.

---

[1]) Statt Jodsäure nimmt man in der Regel reines jodsaures Natron und verd. Schwefelsäure.

[2]) Ztschr. f. anal. Chem. Bd. 12, p. 174 (1873).

[3]) 5 cc. gesättigter Lösung von Ferridcyankalium mit 20—25 cc. Wasser, 10—15 Tropfen Eisenchloridlösung und 5 Tropfen Salzsäure.

14. Wird Morphin mit conc. Schwefelsäure und etwas arsensaurem Natron gemengt, so tritt nach Tattersall schmutzigviolette, dann meergrüne Färbung ein. Beim Erwärmen wird die Masse dunkelgrau. Vitali macht darauf aufmerksam, dass, falls man die Mischung mit Schwefelsäure und Natriumarseniat erwärmt, blauviolette, dann hellgrüne, auf Zusatz von Wasser rosenrothe und blaue, durch Ammoniak wieder grüne Färbung eintritt (Oxydimorphin färbt gleich grün). Donath verreibt zu dieser Reaction wenig Morphin mit 8 Tropfen concentr. Schwefelsäure und einer geringen Menge des Arseniats, erwärmt dann bis Säuredämpfe auftreten. Wenn er die grüne Wassermischung mit Chloroform oder Aether schüttelte, so beachtete er Violettfärbung. Oxydimorphin wurde zunächst nur schmutziggrün, mit Wasser dann grün, aber Schütteln mit Chloroform gab keine Violettfärbung. Gasselin, Lewy und Jorrisson behaupten, dass die eben beschriebenen Reactionen des Morphins auch *ohne* das Arseniat erhalten würden, und nach Jorrison soll Kodein die Farbenreactionen gleichfalls geben. Vulpius erhielt beim Erwärmen mit SO^4H^2 und Natriumphosphat Farbenreactionen ähnlich den von Donath mit Arseniat erlangten und auch hier sah Grünberg mit Oxydimorphin Grünfärbung eintreten, das Chloroform aber ungefärbt bleiben.

15. Morphin, in Schwefelsäure gelöst, mit einer Natriumsulfidlösung versetzt und erwärmt, soll fleischrothe, dann violette und dunkelgrüne Mischung geben. Wenn Vitali nach dem Natriumsulfid eine Lösung von chlorsaurem Kali in Schwefelsäure (Vorsicht) zugab, so beobachtete er grüne, dann violette, endlich gelbe Färbung. (Kodein soll ähnlich reagiren.)

16. Mischt man Morphin mit conc. Schwefelsäure und fügt successive einige Krystalle von salpetrigsaurem Natron hinzu, so färbt sich die Mischung tiefgrün, dann tritt blaue und braune Färbung (oft auch direct nach Tiefgrün Braun) ein. Kodein giebt diese Reaction Arnold's noch deutlicher. Oxydimorphin reagirt ebenso.

17. Mischt man in Eisessig gelöstes Morphin mit Methylenacetochlorhydrin und dann mit Schwefelsäure im Ueberschuss, so färbt sich die Flüssigkeit rosa, später violett. Auf Zusatz von Wasser wird sie wieder rosa. Verdünnt man die Mischung erst nach 24 Stunden mit Wasser und Ammoniak, so fällt ein brauner Niederschlag, der sich in Schwefelsäure wieder purpurviolett löst (Grimaux).

18. Verreibt man nach Donath etwas Morphin mit 8 Tropfen conc. Schwefelsäure und fügt dann einen Tropfen einer Lösung von 1 Th. Kaliumchlorat in 50 Th. conc. Schwefels. hinzu, so soll die Mischung grasgrün, am Rande röthlich gefärbt werden (Oxydimorphin braungrün).

19. Morphin wird durch Bromwasser nach Bloxam aus ziemlich concentrirter Lösung nicht gefällt. Kocht man Morphinsolutionen mit überschüssigem Bromwasser und giebt dann Zink oder Zinn hinzu, so kann man nach dem Aufkochen durch Ueberschichten mit Ammoniak eine rothe Zonenreaction erhalten. Giebt

man nach Kochen mit Bromwasser Calciumcarbonat hinzu, so beobachtet man nach erneuertem Aufkochen Rothfärbung (nach Eiloart bei 1 : 1200).

20. Wird 1 Th. Morphin, 1 Th. Natriumnitrit und 2 Th. Quecksilberchlorid mit 300 Th. Wasser auf dem Wasserbade eine Stunde lang unter Umrühren erwärmt, so färbt sich die Mischung blau und setzt einen dunkelblauen, später sich bräunenden Bodensatz ab[1]).

Bei den meisten Farbenreactionen des Morphins werden keine sehr charakteristischen Spectra beobachtet. Brasche sah, wo überhaupt, die Absorptionsbänder meistens nicht sehr deutlich hervortreten. Das gilt z. B. von der Fröhde'schen React. (2), wo fast das ganze Grün absorbirt ist (Max. 509—478 μ). Er bestätigt die Angabe Hocks, dass, wenn man dieser Mischung etwas Zucker zusetzt, dieses Band schwindet, während ein scharf begränztes Band von 596—581 bemerkt wird, später — wenn die Mischung dunkelgrün geworden — eine zweite Linie[2]) bei 642 μ. Bei der Reaction mit SO^4H^2 und Zucker (5) sah Brasche ein Band von 540—520 μ, dazu einen Theil von violett verdunkelt. Anstatt Zucker liess sich hier Furfurol verwenden.

Ueber die **Empfindlichkeit der Alkaloidreagentien** gegen Morphin habe ich Folgendes ermittelt:

Je 0,2 cc. einer Lösung von Morphinsulfat 1 : 5000 geben mit PM erst allmählig schwache Trübung, KWJ erkennbaren Niederschlag, $AuCl^3$ schwache Trübung, in HCl schwerlösl., schnell dunkel werdend, mit JJK und BBK deutlichen Niederschlag.

Je 0,2 cc. einer Lösung 1 : 1000 lieferten mit: PM deutliche Trübung, KQJ starken amorph bleibenden Niederschlag, KKJ innerhalb 2 Stunden krystallinisches Präcipitat, Gerbsäure schwache Trübung, Silbernitrat nach 15 Minuten geringe Reduction.

In je 0,2 cc. einer Lösung 1 : 100 wurde durch: $PtCl^4$ geringer Niederschlag, $HgCl^2$ krystallinisches Präcipitat, Kaliumbichromat kaum eine Trübung[3]), P. starker Niederschlag erzeugt.

Bei letzterer Concentration bewirkte Kaliumeisencyanür noch keine Fällung.

---

[1]) Mit 1 Th. Quecksilberchlorid und 400 Th. Wasser wird die Mischung violett (Flückiger).

[2]) Bei breiterem Spalt ist Roth von 609 an absorbirt.

[3]) Auch Plugge macht darauf aufmerksam, dass Lösungen $^1/_2$—$1^1/_2$ % Morphin-, Codein- und Thebainchlorhydrat durch Kaliumchromat, Natriumsulfit, Natriumphosphat und -arseniat nicht präcipitirt werden, ebenso Narcein aus Lösungen 1 : 400. Papaverin gäbe bei 1 : 5000 Niederschlag — ein Gemisch von freier Base und Chromat — und Narkotin bei 1 : 30000 einen Niederschlag von freier Base. Kaliumbichromat gäbe mit den beiden letzteren Alkaloiden Niederschläge von Chromat, mit Narcein ein Gemisch von Chromat und Base. Ferrocyankalium fälle Narkotin und Narcein als Base, Papaverin und Thebain als Ferrocyanat. Ferricyankalium präcipitire Narkotin, Papaverin und Thebain als Ferricyanid, Narcein als Base. Zur Trennung von Narkotin und Papaverin empfiehlt Plugge Kaliumferricyanid; aus Lösungen mit $^1/_4$ % wird Narkotin nicht mehr, wohl aber (selbst bei 1 : 3000 und 1 : 4000) Papaverin niedergeschlagen. Kodein und Morphin trennt er durch Kaliumrhodanid, welches aus der Lösung der Hydrochloride das Kodein (bei 1 : 200 noch schnell, bei 1 : 600 in Winterkälte langsam) fällt, während es in 4proc. Morphinsalzlösung kein Präcipitat bewirkt.

§. **292.** Bei Aufzählung der React. des Morphins habe ich im Hinblick auf die Thatsache, dass als ungiftiges im Körper entstehendes Zersetzungsproduct desselben das **Oxydimorphin (Pseudomorphin, Dehydromorphin)** auftritt, auch auf das Verhalten dieses Letzteren hingewiesen. Ich füge dem noch hinzu, dass Oxydimorphin krystallin., neutral reagirend, in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform unlöslich ist und *dass es nicht durch Petroläther, Benzol, Chloroform ausgeschüttelt werden kann. Darin, dass es selbst aus alkal. Lösung nicht durch Chloroform und schwerer durch Amylalkohol aufgenommen wird,* liegt immerhin ein Unterschied zwischen ihm und Morphin [1]). Wenn aus dem vorigen §. ersichtlich, dass Oxydimorphin viele wichtige React. des Morphins theilt, so mag hier noch auf folgende *Eigenschaften* resp. *Unterschiede* zwischen beiden Alkal. aufmerksam gemacht werden.

1) Das Hydrochlorid des Oxydimorphins wird bei 5 Minut. langem Erwärmen (100 ^{0}) mit SO^4H^2 grün (Morphin carminroth), dann nach Zusatz von NO^3H, $NaNO^2$ etc. violett. Morphinmischung würde nach Wasserzusatz die violette Farbe verlieren, aber mit NO^3H, $NaNO^2$, Hypochlorit roth werden (Boedeker).

2) Löst man ohne Erwärmen in SO^4H^2 und erwärmt später nach Zusatz eines Tropfen des mit 9 Th. Wasser verdünnten Liq. Ferri sesquichlorati, so wird Morphin blaue, Oxydimorphin gelbbraune Färbung geben (Lindo).

3) Erwärmt man mit einer Mischung aus 2 Th. SO^4H^2 und 1 Th. Wasser und giebt dann NO^3H oder ein anderes Oxydationsmittel hinzu, so wird Oxydimorphin violette, Morphin himbeerrothe Mischung liefern (Donath).

3) Löst man Oxydimorphin in Kalkwasser, so entsteht auf Zusatz von Chlorwasser grüngelbe Färbung, die sich beim Erwärmen *nicht* verändert. Die grüngelbe Mischung des Morphins wird beim Erwärmen roth.

5) Oxydimorphin wird mit 2 Tropfen Natriumhypochloritlös. (gelb) und dann mit 8 Tropfen SO^4H^2 gemischt, smaragdgrün, Morphin giebt nur dunkelgelbe Misch.

6) Mit einer Selenschwefelsäure (0,3 Na^2SeO^4, 8 cc. Wasser, 6 cc. SO^4H^2) sah Brandt Morphin blaugrün, dann graugrün, später rothbraun werden. Oxydimorphin wird schmutzig rothviolett. Besser fand Grünberg die Lafon'sche Selenschwefelsäure (§, 296. 5), welche Morph. tiefgrün, Oxydimorphin anfangs braunviolett, dann rein violett färbt.

§. 293. Die **Trennung des Morphiums** von den früher abgehandelten Alkaloiden macht keine Schwierigkeit, wenn man den (§. 225) empfohlenen Gang befolgt. Man müsste durch Ausschütteln der sauren wässrigen Lösung mit *Benzol* das *Caffein* und *Piperin*, mit Amylalkohol das *Theobromin* fortschaffen. Durch Behandlung der mit Ammoniak übersättigten wässrigen Flüssigkeit mit Benzol würde *Strychnin, Brucin, Chinin*,

---

[1]) Die hier angegebenen Eigensch. werden demnächst in einer Dissert. Grünberg's ausführlicher besprochen werden.

Emetin, Veratrin, Conchinin, Cinchonin, Atropin, Hyoscyamin, Aconitin, Physostigmin etc. ausgeschlossen.

§. 294. **Narkotin** bildet gerade rhombische Säulen, schmilzt bei 176°, indem es 2—3 % Wasser abgiebt. An der Luft über seinen Schmelzpunkt erhitzt, nimmt es Purpurfarbe an, wird später braun und dann schwarz. Es löst sich in etwa 25000 Th. kalten Wassers und in 7000 Th. kochenden. Die Lösung reagirt neutral. Es löst sich in 120 Theilen Weingeist von 96 %, in 20—24 Theilen kochendem, in 126 Theilen kaltem und 48 Theilen kochendem Aether von 0,735 sp. Gew. Ein Theil Narkotin löst sich in 2,69 Theilen Chloroform, in 60 Theilen Essigäther; 100 Theile Amylalkohol lösen 0,325 Theile, 100 Theile Benzol 4,614 Theile. In Petroleumäther ist es jedenfalls so schwer löslich, dass dieser selbst aus alkalisch reagirender Flüssigkeit so gut wie Nichts davon aufnimmt. Die neutralen Lösungen des Narkotins drehen die Polarisationsebene nach links. Verdünnte Säuren, mit Ausnahme verd. Essigsäure, lösen Narkotin ziemlich leicht, die dabei entstehenden Salze sind wenig beständig. Ammoniak, Alkalihydrate und Carbonate fällen das Narkotin aus der Lösung; der Niederschlag ist im Ueberschusse des Lösungsmittels sehr schwer löslich.

Reactionen:

1) Zu den *meist charakteristischen Reactionen* des Narkotins gehört die von Husemann empfohlene durch Erwärmen mit Schwefelsäure. Die Rothfärbung mit blauvioletter Streifung tritt bei Anwendung von 0,2 cc. conc. Schwefelsäure noch mit 0,2 und 0,1 Milligr. ein. Noch besser ist es, das Narkotin in verdünnter Schwefelsäure 1 : 5 zu lösen und diese Lösung langsam zu verdunsten. Selbst 0,1 Milligr. Alkaloid geben dann rothen Rückstand, der, erkaltet, mit einer Spur Salpetersäure oder Natriumnitrit deutlich violett wird. Erwärmt man stärker (ca. 200°), so färbt sich auch ohne Salpetersäure die Flüssigkeit tief violettroth. Der Umstand, dass solche Färbung *nicht* durch Erwärmen bei 90—100° zu erhalten ist, gestattet eine Unterscheidung des Narkotins vom Curarin. Setzt man zu der durch Erhitzen mit Schwefelsäure violett gewordenen Mischung alkoholische Kalilauge, so färbt sie sich orange (Arnold). Lässt man mit conc. Schwefelsäure kalt stehen, so wird die gelbe Mischung später röthlich und zuletzt blaurosa. Mischt man zur Lösung in kalter SO^4H^2 nach 1—2 Stunden wenig Salpetersäure hinzu, so erhält man von 0,5 Milligr. sehr deutlich rothe Färbung, die selbst bei 0,1 Milligr. noch erkennbar ist. Schwefelsäure und Brom liefern, in ähnlicher Weise angewendet, bei 0,1—0,5 Milligr. braune Streifungen. Verreibt man Narkotin mit SO^4H^2 und Wismuthnitrat, so wird die Mischung roth.

2) Fröhde's Reagens löst grün. Nimmt man zum Reagens auf 1 cc. Schwefelsäure 5 Centigr. Molybdat, so geht diese grüne Färbung bald in prachtvolles Kirschroth über (0,1 Milligr.). Vanadinschwefelsäure färbt zinnoberroth, dann rothbraun, später carminroth. Mit SO^4H^2 und Zucker giebt N. schwach röthliche Mischung.

Im Spectrum der rothen Mischung mit SO^4H^2 und NO^3H sah Brasche ein Band von 509—478 μ und selbst bei recht conc. Lösung immer noch violettes Licht. Die dunkelgrüne Mischung mit Fröhde's Reag. zeigt die ganze stärker brechbare Seite des Spectrums absorbirt bis 483 μ mit einem Max. in Blaugrün. Bei conc. Lösung ist auch Roth absorbirt bis 584 μ (Max. bei 584). In der Mischung mit Vanadinschwefelsäure sah er ein

Band von 509—478 μ, ebenso nach dem Eindampfen einer Narkotinlösung in verd. SO^4H^2 und bei Einwirkung von Lafons Selenschwefelsäure (conf. §. 296. 5).

3) Die Reaction des Chlorwassers gegen Narkotin (grünliche Färbung, die auf Zusatz von Ammoniak in Gelb übergeht) ist noch bei 0,5 Milligr. erkennbar.

4) Versetzt man Narkotin in salzsaurer Lösung mit einem geringen Ueberschuss von Bromwasser, so erhält man (bei 1:6000) rothe Färbung oder (bei 1:1000) violette und blaue Mischungen (Eiloart). Bloxam giebt an, Bromwasser im Ueberschuss fälle aus Narkotinlösungen gelben Niederschlag, setze man aber allmählig tropfenweise Bromwasser hinzu und koche jedesmal, so werde rosenrothe Mischung erhalten. Vergl. auch §. 236. 7, §. 185. 2, §. 291.

5) Natriumirridchlorid fällt aus der Lösung des salzsauren Narkotins ockergelben Niederschlag.

6) Rhodankalium fällt aus der Lösung des genannten Salzes (1:200) völlig amorphen Niederschlag (Unterschied von Morphin).

7) Gallussäure fällt nicht, Eisenchlorid färbt nicht blau, Jodsäure und Ueberjodsäure werden durch Narkotin nicht reducirt.

Ueber die **Empfindlichkeit der Alkaloidreagentien** will ich hier Folgendes bemerken:

Je 0,2 cc. einer schwefelsauren Lösung des Narkotins 1:8000 werden durch PW und KKJ kaum erkennbar gefällt, durch KQJ und BBK deutlich, durch JJK stark präcip. In derselben Menge einer Lösung 1:4000 bewirkten PM und KWJ deutliche Niederschläge, $AuCl^3$, T. und P. geringe Trübung.

Bei 1:400 fällt $PtCl^4$ stark, Kaliumbichromat schwach.

Bei 1:200 geben $HgCl^2$ geringe Trübungen und Ferrocyankalium auch diese nicht (vergl. Anm. zu p. 235).

Narkotin ist, wie schon oben angedeutet, weit weniger giftig als Morphin.

§. 295. **Trennung.** Das *Narkotin* wird am besten wie das Strychnin abgeschieden. Man kann aus 200 cc. Blut noch 0,2 Millim. wiedererhalten. Das in Gemeinschaft mit *Strychnin*, *Brucin*, *Veratrin*, *Emetin* isolirte Alkaloid kann von diesen mit Hülfe des verschiedenen Verhaltens gegen Petroläther, auch des verschiedenen Verhaltens der wässrigen Lösung gegen saure kohlensaure Alkalien unterschieden werden und dieses letztere würde auch gestatten, vom *Atropin*, *Hyoscyamin*, *Physostigmin* zu trennen.

Wäre *Narkotin* in Gemeinschaft mit *Morphin* nach der Erdmann-Uslar'schen Methode gewonnen, so könnte ersteres durch Aether oder Chloroform in Lösung gebracht werden.

§. 296 **Kodein** (Methylmorphin) krystallisirt wasserfrei in farblosen Krystallen (Schmelzp. 155°). Aus conc. Lösung seiner Salze wird es durch einige Basen in wasserhaltigen Krystallen abgeschieden. Letztere geben bei 100° 5,6 % Krystallwasser ab. 1000 Theile Wasser lösen bei 15° C. 12,6 Theile, bei 100° 58,8 Theile. Die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch, sie dreht die Polarisationsebene nach links. Weingeist und Aether lösen leicht, 100 Theile Amylalkohol nehmen 15,68 Theile, 100 Theile Benzol 9,6 Theile Kodein auf. Petroläther löst nur spurweise. Chloroform entzieht das Alkaloid aus alkalisch reagirender wässriger Lösung sehr leicht, aus saurer nicht. Beim Verdunsten seiner Lösungen in Benzol, Amylalkohol, Chloroform hinterbleibt das Kodein schön krystallisirt. Verdünnte Säuren lösen ebenfalls und geben meist gut krystallisirbare Salze. Aus letzteren Lösungen fällt Ammoniak, namentlich im Ueberschusse angewendet, nicht, Kali nicht vollständig, saure kohlensaure Alkalien fällen in der Kälte nicht.

Kodein steht unter allen Opiumalkaloiden auch in seinen chem. Eigenschaften dem Morphin am nächsten. Es theilt, wie schon in §. 291 angegeben wurde, viele Reactionen desselben (siehe namentlich ib. unter 5, 7, 14, 15).

Reactionen:

1) Kodein löst sich in conc. Schwefelsäure farblos, die Lösung wird mitunter nach etwa 24 Stunden, schneller beim Erwärmen bläulich (0,1 Milligr.). Auch wenn man in verd. Schwefelsäure löst (1 : 5) und diese durch Erwärmen concentrirt, tritt mitunter die blaue Färbung ein. Hesse hat gezeigt, dass Gegenwart einer Spur einer Ferriverbindung diese Färbung mit SO^4H^2 sicher erreichen lässt, am Besten, wenn das Kodein zuvor im Exsiccator getrocknet war. Auch beim Erwärmen mit SO^4H^2 und Natriumarseniat hat Tattersall sie erhalten. Brociner erlangte sie mit Uranschwefelsäure (conf. §. 291. 4). Auch beim Erwärmen mit Erdmanns Reagens tritt sie ein.

2) Fröhde's Reagens löst in der Kälte grünlich, die Lösung wird allmählig schön indigblau (bis 0,5 Milligr.), Vanadinschwefelsäure macht grünlich, dann blau. Wolframiate und Titanate färben mit SO^4H^2 blau.

3) Salpetersäure färbt roth und löst gelb, wird sie zu der Mischung mit conc. Schwefelsäure gesetzt, so wird diese grünlich, kirsch- dann blutroth und orange. Hat man letztere Mischung zuvor auf 150° erwärmt, so wird sie mit NO^3H gleich fast blutroth (0,5 Milligr.). Wird die Lösung mit NO^3H verdunstet, der Rückstand mit alkoh. Kalilösung aufgenommen und wieder verdunstet, so bleibt ein dunkel-rother Rückstand.

4) Die Schwefelsäure-Zucker-Reaction gelingt am besten, wenn man zu der sauren Mischung wenig conc. Zuckersyrup zusetzt (Rothfärbung). Statt Zucker kann Furfurol benutzt werden.

5) Eine sehr intensive grüne Färbung erhielt Lafon beim Uebergiessen mit einer Lösung von 1 Gewth. Ammoniumseleniat in 36 Gewth. conc. Schwefelsäure.

6) Mit 2 Tropfen einer Lösung von Natriumhypochlorit und Zusatz von 4 Tropfen conc. Schwefelsäure sah Raby das Kodein schön himmelblau werden. Mit *Aesculin* erhielt derselbe Autor violette Färbung, aber nur, wenn er zuerst die Schwefelsäure und dann das Hypochlorit einwirken liess.

Im Spectrum der Mischung von Kodein mit SO^4H^2 und Zucker oder Furfurol (4) wird nach Brasche eine Absorpt. wie beim Morphin beobachtet von 530—517, auch mit Fröhde's Reag. und Zucker erhielt er ein ähnliches Bild wie beim Morphin. Bei der Lafon'schen React. (5) wurden alle Farben gleichmässig verdunkelt und nur in conc. Misch. die violette und rothe Seite stärker absorbirt.

7) Vom Chlorwasser wird Kodein farblos gelöst; die Lösung wird mit Ammoniak schön rothbraun.

8) Einleiten von Cyangas in alkoholische Lösung von Kodein veranlasst gelbe, dann braune Färbung, endlich einen krystallinischen Absatz (Bicyankodein). Die Reaction, welche an die des Atropins erinnert, hat ebensowenig wie diese besondern Werth.

Jodsäure wird nicht reducirt (Unterschied von Morphium), Eisenchlorid färbt nicht, zweifach Chloriridnatrium wird nicht gefällt (Unterschied von Narkotin). Palladiumchlorür fällt gelben Niederschlag, der beim Kochen reducirt wird (bei 1 : 250 noch nicht). In alkoholischer Lösung giebt gelbes Blutlaugensalz (wegen Schwerlöslichkeit vorsichtig anzuwenden) farblosen Niederschlag, der allmählig krystallinisch wird. Rothes Blutlaugensalz fällt auch aus wässriger Lösung krystallinisch. Rhodankalium fällt aus kalten Lösungen allmählig krystallinischen farblosen Niederschlag, der in der Wärme löslich ist und in der Kälte wieder erscheint (vergl. §. 291 Anm.).

Ueber die **Empfindlichkeit der Gruppenreagentien** kann ich Folgendes sagen: PM, KWJ und JJK wirken höchstens noch bei Verdünnungen 1 : 50000. Eine verdünnte Jodlösung von der Farbe des Madeira färbt trockenes Kodein (bis 0,01 Milligr.) rothviolett. KQJ gab mit 0,1 Milligr., 1 : 5000, reichliche, mit 0,01 Milligr. 1 : 50000 sehr schwache Reaction. KKJ lieferte mit 1 Milligr., 1 : 500, deutlich weisses Präcipitat, nach 2 Stunden krystallinisch. Kaliumzinkjodid wirkte in sauren Lösungen 1 : 1000 noch nicht, Ferrocyankalium auch bei 1 : 1000 schwach. $AuCl^3$ bewirkte bei Lösungen 1 : 1000 noch keine Trübung. $HgCl^2$ und Kaliumbichromat gaben bei 1 : 500 keine und $PtCl^4$ bei 1 : 250 (2 Milligr.) kaum eine Trübung. P. wirkte bei derselben Concentration deutlich. T. fällt noch bei starker Verdünnung. (Vergl. auch §. 290).

§. 297. Das *Kodein* könnte besonders leicht einmal gemeinschaftlich mit *Conchinin*, *Cinchonin*, *Atropin*, *Hyoscyamin*, *Physostigmin* und *Narkotin* abgeschieden werden. Eine **Trennung** von Narkotin, Conchinin, Cinchonin könnte mittelst Fällung durch überschüssiges Ammoniak geschehen (Kodein bleibt in Lösung). Einer Verwechselung mit *Atropin* und *Hyoscyamin*, auch *Physostigmin*, wäre durch die physiologischen Wirkungen dieser Alkaloide vorgebeugt, einer Verwechselung mit *Aconitin* durch die Reaction gegen Schwefelsäure etc.

§. 298 **Thebain.** Bei Einwirkung verdünnter Salz- oder Schwefelsäure gehen aus dem Thebain nach Hesse zwei Verbindungen, das Thebenin- und das Thebaicinsulfat, hervor (allmählig eintretende Gelbfärbung). Die entstandenen Zersetzungsproducte theilen nicht die Reaction des Thebains gegen Schwefelsäure. Es mussten die Fragen aufgeworfen werden, ob nicht 1) auch im Thierkörper das Thebain analoge Zersetzung schnell erfahren werde. 2) Ob bei der Verarbeitung von Objecten, etwa von Erbrochenem oder Mageninhalt, die Thebain enthielten, nicht dieses Alkaloid umgewandelt und damit dem Nachweis entzogen würde. 3) Ob event. die Zersetzungsproducte aufzufinden und darzuthun wären. Eine Antwort auf diese Fragen habe ich in den „Beiträgen zur gerichtlichen Chemie“ p. 147 gegeben. Sie lautet für 3 Nein und auch für 1 und 2 bedingungsweise Nein, insofern als zwar eine partielle Zersetzung im Körper wahrscheinlich ist, aber doch immer noch genügende Mengen des Thebains unzerlegt bleiben, so dass man sie in den Organen nachweisen kann.

Das **Thebain** krystallisirt in weissen quadratischen Blättchen. Es schmilzt bei 193°. Wasser löst es nicht. In 10 Theilen kalten Weingeistes und in 140 Theilen Aether ist es löslich. 100 Theile Benzol lösen 5,27 Theile, 100 Theile Amylalkohol 1,67 Theile Thebain. Petroläther nimmt es weder aus saurer, noch alkalischer wässriger Lösung fort. Die Lösung des Thebains in Alkohol reagirt alkalisch. Verdünnte Säuren lösen leicht, aus den Lösungen wird es durch Ammoniak, Alkalihydrate, neutrale und saure kohlensaure Alkalien schon in der Kälte gefällt.

Die **Empfindlichkeit der einzelnen Reagentien** für Thebain geht aus Folgendem hervor: PM fällt 0,5 Milligr., 1 : 10000, nur schwach (0,01 Milligr., 1 : 50000, äusserste Grenze). KWJ und KQJ verhalten sich ähnlich. KKJ und Gerbsäure wirken bei 0,05 Milligr. (1 : 10000) noch deutlich. Kaliumzinkjodid und P. fällen noch 1 Milligr. (1 : 500). JJK wirkt bei

0,01 Milligr. (1 : 50000) deutlich. $PtCl^4$ fällt 0,5 Milligr. (1 : 1000). $AuCl^3$ präcipitirt 0,05 Milligr. (1 : 10000). Der anfänglich gelbe Niederschlag wird bald braun. $HgCl^2$ giebt selbst in Solutionen 1 : 250 keinen und Palladiumchlorür kaum einen Niederschlag. Kaliumeisencyanür fällt 2 Milligr. (1 : 500), doch ist der Niederschlag im Ueberschusse von Thebainsulfat löslich. (Vergl. auch §. 290).

Dass auch der saure Thebaintartrat erst in 150 Th. Wasser von 20° löslich ist und dass sich dasselbe zur Unterscheidung und Trennung des Thebains von anderen Opiumalkaloiden eignet, hat Hesse mitgetheilt. Noch schwerer löslich ist nach Plugge das Salicylat (1 : 750), namentlich bei Gegenwart überschüssigen Natriumsalicylates.

Farbenreactionen:

1) Die rothbraune Färbung, mit der sich Thebain in conc. Schwefelsäure löst, ist bei 0,05 Milligr. und 0,5 cc. Säure noch sichtbar. In Gemengen von Kodein und Thebain in Verhältnissen von 1 : 5 herrscht die Thebainreaction vor.

2) Der Schwefelsäure ähnlich verhält sich Vanadinschwefelsäure und Fröhde's Reagens. Auch hier herrscht, wenn Gemenge von Thebain und Kodein vorliegen, selbst 1 : 10 die Reaction des Thebains vor. Charact. Spectra konnte Brasche beim Thebain nicht beobachten.

3) Gegen Chlorwasser und Ammoniak verhält sich Thebain wie Kodein. Wird es mit wenig Chlorwasser erwärmt, so färbt sich dieses roth (Flückiger). Vergl. auch §. 251, 8.

In einzelnen Fällen gelang es, Thebain in Krystallen zu gewinnen. Versuche mit alkohol. Lösung liessen bei freiwilligem Verdunsten 0,01 Milligr. in fettglänzenden quadratischen und büschelförmig vereinigten Nadeln erhalten.

§. **299. Papaverin.** Die Untersuchungen Hesse's beweisen, dass man früher dieses Alkaloid nicht rein zur Verfügung hatte und dass die früher besprochene Schwefelsäurereaction des käuflichen Präparates nicht dem Papaverin, sondern einer Verunreinigung zukomme. Reines Papaverin wird von Schwefelsäure farblos gelöst, erst beim Erwärmen wird die Solution schwach violett und nach längerem Erhitzen dunkler. Ich konnte mich überzeugen, dass noch jetzt mitunter Papaverin im Handel ist, welches mit conc. Schwefelsäure sofort blau oder blauviolett wird. Wir haben deshalb Versuche mit beiden Sorten des Alkaloides angestellt, von denen ich einzelne hier des Vergleiches halber neben einander vorführen will.

Lösungen von je 5 Milligr. beider Alkaloide in je 5 cc. Alkohol und 25 cc. Wasser zeigten nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure folgendes Verhalten:

reines Alkaloid:	mit Schwefelsäure sich bläuendes Alkaloid:
Petroläther entzog nichts,	entzog nichts.
Benzol wie Petroläther,	nahm Spuren eines Stoffes auf, den Schwefelsäure braun löste und den Jod fällte.
Amylalkohol entzog etwas Alkaloid,	wie Benzol.
Chloroform entzog reichlich,	nahm reichlich Alkaloid auf, das mit Schwefelsäure blau wurde.
Die ammoniakalische Lösung gab vom reinen Alkaloid an:	vom mit Schwefelsäure sich bläuenden Alkaloid:
Petroleumäther nichts ab,	Spuren.
Benzol entzog Spuren, Amylalkohol nahm das Alkaloid leicht auf, Chloroform ebenso.	entzogen das sich blaufärbende Alkaloid reichlich.

Wenn es sich hier um eine verunreinigende Beimengung handelt, so ist beachtenswerth, dass sie dem Papaverin sehr fest anzuhängen scheint und nur in Gesellschaft mit diesem in das Benzol, den Amylalkohol und das Chloroform überwandert.

Auch die wichtigeren Reactionen der beiden Präparate will ich hier nebeneinander stellen:

reines Alkaloid:	unreines Alkaloid:
PM giebt noch bei 0,05 Milligr. (1 : 1000) Trübung,	ebenso, selbst bei 0,01 Milligr. (1 : 50000) noch geringe Trübung.
KWJ wirkt bei 0,05 Milligr. (1 : 10000) nur schwach,	wirkt bei 0,01 Milligr. (1 : 50000) nur schwach.
KKJ wirkt bei 0,5 Milligr. (1 : 1000) noch deutlich,	ebenso der Niederschlag wird bald krystallinisch.
KQJ wie das vorige.	ebenso.
JJK giebt mit 0,01 Milligr. (1 : 50000) noch starke Fällung.	ebenso.
Jodwasser färbt beim Benetzen noch 0,01 Milligr. dunkel-, dann vorübergehend ziegelroth und endlich wieder dunkelroth.	ebenso.
$AuCl^3$ wirkt bei 0,1 Milligr. (1 : 5000) noch deutlich,	ebenso.
T fällt noch 0,1 Milligr (1 : 5000),	ebenso.
$PtCl^4$ fällt 1 Milligr. (1 : 500) nicht mehr,	fällt noch 0,5 Milligr. (1 : 1000).

$HgCl^2$ fällt 1 Milligr. (1 : 500) nicht mehr.
Kaliumzinkjodid liefert bei 0,05 Milligr. (1 : 10000) noch Präcipitat.
Kaliumeisencyanür fällt 0,5 Milligr. (1 : 1000) schwach.
P fällt 1 Milligr. (1 : 500) amorph.
Kaliumbichromat (vergl. §. 291) fällt 0,5 Milligr. reichlich. Der Niederschlag wurde in 24^h krystallinisch. Das Chromat wurde, mit Schwefelsäure übergossen, sogleich braun (Unterschied von Strychnin).

Schwefelsäure färbt sich mit 0,5 Milligramm erst beim Erwärmen ausgesprochen blau, mit 0,01 Milligr. nicht mehr,	färbt sich mit 0,1 Milligr. sogleich in der Kälte blau, mit 0,05 nicht mehr. Die Blaufärbung ersterer Portion ist nach 24^h schon verschwunden.

Schwefelsäurebihydrat löst 2 Milligr. farblos, färbt sich aber beim Erwärmen schön blauviolett.

Fröhde's Reagens löst 0,5 u. 0,1 Milligr. sofort grün, beim Erwärmen tritt schnell blaue, dann violette, endlich prachtvoll kirschrothe Färbung ein. Dasselbe geschieht bei längerem Stehen mit dem Reagens. Bei 0,01 Milligr. ist die Reaction schwach.

Schwefelsäure und Salpetersäure färbt selbst 0,01 Milligr. noch.

Mit Chlorwasser trüben sich beide Papaverinsorten, werden grünlich und dann nach Ammoniakzusatz tiefrothbraun bis fast schwarzbraun.

Reines Papaverin färbt sich mit Vanadinschwefelsäure dunkelblaugrün, dann blau. Nach Erwärmen mit Schwefelsäure soll es durch alkoh. Kalilauge violett und röthlich werden. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure und salpetrigsaurem Natron soll weinrothe, dann blauviolette Mischung entstehen, welche mit viel Wasser orange, mit Aetznatron fast schwarz wird.

Characteristische Spectra sah Brasche, wenn er eine Lösung von Papaverin mit Salpetersäure mengte, (grünblaue Färbung) Band von 606—576 μ. In der Mischung mit Fröhde's Reag. beobachtete er, nachdem die Färbung dunkelgrünblau geworden, ein Band von 616—586 μ, und, wenn sie in Dunkelgrün übergegangen war ausserdem Absorpt. in Violett. Mit Vanadin-

schwefelsäure (Monohydrat) entstand in der grünlichen Mischung eine schwache Beschattung von 493—483 μ und nachdem sie Dunkelgrün geworden ein Band von 600—591 μ neben Beschattung des blauen und violetten Theiles.

In Gemengen von Kodein und dem reinen und unreinen Papaverin herrscht, falls diese im Verhältnis von 1 : 10 gemischt sind, gegen Fröhde's Reagens die Papaverinreaction vor, bei der höchstens das Blau etwas später eintritt. In Gemischen des Kodeins mit reinem Papaverin 5 : 1 und 10 : 1 prävalirt das Kodein, während in gleich starken Mischungen mit unreinem dieses trotz seiner geringen Menge noch die sofortige Blaufärbung mit Schwefelsäure bedingt. Mischt man Thebain und reines Papaverin 1 : 10, so herrscht im Verhalten gegen Schwefelsäure die Papaverinreaction vor; in Gemischen 10 : 1 die Thebainreaction. Beim unreinen Papaverin ist in der Thebainmischung 1 : 1 die Schwefelsäurereaction letzteren Alkaloides vorherrschend, während sich bei 1 Thebain und 5 Papaverin beide etwa das Gleichgewicht halten und bei 1 : 10 die Papaverinreaction vorherrscht. Gegen Gemische des reinen und unreinen Papaverins 1 : 1—1 : 10 wirkt Fröhde's Reagens wie gegen reines Alkaloid, während selbst in Gemischen von 10 : 1 und 5 : 1 die Schwefelsäurefärbung des unreinen Papaverins erkannt wird.

Dass das reine Papaverin ein schwerlösliches saures Oxalat giebt, welches bei 10° 388 Th. Wasser zur Lösung bedarf und zur Trennung von Narkotin etc. benutzt werden kann, ebenso dass sein saures Tartrat leichtlöslich ist, hat Hesse gezeigt.

Ueberlässt man 0,5 Milligr. des reinen Alkaloides in Weingeistlösung der Verdunstung, so hinterbleibt es theilweise in rhombischen Tafeln. Das unreine Präparat erkennt man noch in der Quantität von 0,01 Milligr. als haarförmige Nadeln.

Papaverin schmilzt bei 147°, ist in Wasser fast unlöslich, auch seine Salze sind meist schwer löslich. Kalter Weingeist und Aether lösen ziemlich schwierig, kochender Weingeist so viel, dass die Flüssigkeit beim Erkalten erstarrt, Benzol löst ziemlich schwer; 100 Theile Amylalkohol nehmen 1,30 Theile Papaverin auf. Petroleumäther löst es in der Wärme und scheidet es beim Erkalten der Lösung krystallinisch ab. Chloroform entzieht das Papaverin schon der sauren wässrigen Lösung allmählig. Auch aus alkalischer Lösung geht es in Chloroform über, aber nicht schneller als aus saurer. Es bläuet Lackmus nicht. Durch Ammoniak, Kali, neutrales und saures kohlensaures Natron wird es aus seinen Lösungen gefällt.

Will man direkt auf Papaverin untersuchen, so reinigt man am Besten die sauren wässrigen Auszüge mit Benzol und schüttelt dann aus ammoniakalischer Solution mit Chloroform aus. Aus Mischungen von 100 cc. Harn oder Milch mit 0,5 Milligr. Papaverin waren so noch nachweisbare Alkaloidmengen wieder zu gewinnen.

Beim unreinen Papaverin kann man auch das für Strychnin benutzte Abscheidungsverfahren brauchen.

§. 300. Trennung. Das *Thebain* könnte vom *Conchinin* und *Cinchonin* mit Hülfe seiner weit grösseren Löslichkeit in Benzol von gewöhnlicher Temperatur getrennt werden. Um vom *Atropin*, *Hyoscyamin*, *Physostigmin* und *Kodein* zu trennen, kann man von dem verschiedenartigen Verhalten der wässrigen Lösungen gegen saure kohlensaure Alkalien Gebrauch machen. Thebain müsste schon in der Kälte gefällt werden.

Wären *Narkotin*, *Kodein* und *Thebain* neben einander in Untersuchungsobjecten, so würde das Thebain qualitativ durch seine Schwefelsäurereaction constatirt werden; es macht aber auch keine Schwierigkeiten, das Narkotin durch seine Reactionen mit verdünnter Schwefelsäure und Fröhde's Reagens zu entdecken. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure ist die Beimengung des Narkotins zum Thebain deutlich zu erkennen. Reines Thebain wird bei der Reaction nur vorübergehend röthlich, dann

gelb, braun, violett, grün und schwarz. Die schön violettrothe Färbung des Narkotins wird in Gemischen durch das Thebain nicht verdeckt, falls auf Thebain ½ Narkotin vorhanden, ebenso auch bei Einwirkung von Fröhde's Reagens. Vergl. übrigens §. 290.

Vergleicht man die Reaction des *reinen Papaverins* mit denen des Kodeins, so ist eine Aehnlichkeit nicht zu verkennen; indessen treten doch die Farbenwandlungen mit Schwefelsäure und Fröhde's Reagens bei diesem langsamer und minder elegant ein und kommt es namentlich beim Behandeln mit Fröhde's Reagens nicht schliesslich zu rother Färbung. Ein wesentlicher Unterschied darf wohl im Verhalten der ammoniakalischen Lösung gegen Benzol erblickt werden. Letzteres entzieht das Kodein leicht, das Papaverin schwer.

§. 301. **Narcein** bildet meist seidenglänzende Krystallnadeln. Es schmilzt bei 170—171° (Merck). Ein Theil löst sich bei 13° in 1285 Theilen Wasser, leicht in kochendem. Es löst sich ferner bei 13° in 945 Theilen Weingeist von 80 % Tr., viel leichter in kochendem, nicht in Aether, und es geht, wie oben gesagt, aus der wässrigen Lösung nicht in Benzol oder Petroleumäther über. Narcein dreht die Polarisationsebene nach Links.

Das Narcein haben wir nachweisen können, indem wir sowohl die saure, wie die ammoniakalische wässrige Lösung mit Chloroform ausschüttelten. Es fand sich häufig schon im Rückstande der sauren Solution. Man erhält aus Mischungen von 0,5 Milligr. mit 100 cc. Blut, Milch oder Harn befriedigende Resultate.

Die Empfindlichkeit der **Reactionen** des Narceins ist aus Folgendem zu ersehen:

PM trübt eine Lösung von 0,05 Milligr. (1:10000) deutlich. Aeusserste Grenze der Reaction bei 1:50000. KQJ giebt bei 0,05 Milligr. (1:10000) nur noch schwache Reaction. KWJ fällt 0,01 Milligr. (1:50000) nur schwach. KKJ fällte 0,5 Milligr. (1:1000), doch war auch hier Umwandlung in Krystalle später nicht zu erkennen. Kaliumzinkjodid wirkt bei 0,1 Milligr. (1:5000) nur schwach. Die Blaufärbung des Niederschlages trat bald deutlich hervor. Ich stimme darin mit Stein[1] überein, dass es sich um Zersetzung des Niederschlages (§. 226. 6) und um Wirkung des freigewordenen Jods handelt. Auch Winkler[2] und Pelletier[3] hatten ja schon längst dargethan, dass geringe Mengen freien Jods Narcein blau färben. Die Blaufärbung mit Jodwasser kann noch mit 0,01 Milligr, deutlich erlangt werden, wenn man das auf dem Uhrgläschen ausgetrocknete Alkaloid mit dem Reagens bestreicht. Setzt man zu einer schwefelsauren oder rein wässrigen Lösung des Narceins concentrirtere Jodlösung, so gewinnt man bekanntlich auch bei diesem Alkaloide braunen Niederschlag (1:50000). Bei 0,05 Milligr. (1:10000) konnte man die spätere Umlagerung zu krystallinischen Jodnarcein noch darthun[4]. $AuCl^3$ wirkte noch bei 0,1 Milligr. (1:5000), $HgCl^2$ und Palladiumchlorür bei 0,5 Milligr. (1:100) nicht mehr. $PtCl^4$, T, Kaliumbichromat fällen 1 Milligr. (1:500) noch nicht, Kaliumeisencyanür, Rhodankalium auch 2 Milligr. (1:250) nicht.

1) Erwärmt man Narcein, bis sich ammoniakalische Dämpfe entwickeln, so giebt der Rückstand an Wasser eine Substanz ab, welche mit Eisenchlorid schön blau wird.

---

[1]) Journ. f. pr. Chem. Bd. 106, p. 310.

[2]) Buchner's Rep. f. Pharm. Bd. 59, p. 1.

[3]) Annal. de Chim. et de Phys. Th. 50, p. 252 u. 262.

[4]) In Gemischen von Narcein und Morphin konnte die Blaufärbung durch Jodwasser nicht, oder doch (beim Ueberwiegen des Narceins) nicht sehr deutlich erhalten werden. Als ich dergleichen Gemische von Narcein und Morphin in saurem Wasser löste und mit Kaliumzinkjodid fällte, konnte ich an dem Niederschlage gleichfalls keine Blaufärbung wahrnehmen.

2) Conc. Schwefelsäure löste 0,1 Milligr. zu graubrauner Solution, die nach 24h blutroth geworden war (0,01 Milligr.) Zusatz von NOH^3 zur Lösung in SO^4H^2 macht braun violett. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure verhält sich Narcein wie Narcotin (auch das Spectr. ist ähnlich). Erwärmt man mit conc. Schwefelsäure und setzt dann alkoh. Kalilösung hinzu, so wird Narcein braun, hellroth und mit mehr Kalilösung schmutzigweiss.

3) Mit Schwefelsäure und salpetrigsaurem Natron wird Narcein braungrün, hellblau, violett bis blutroth.

4) Fröhde's Reagens löst grünbraun, dann grün und später tritt die blutrothe Färbung wie bei der Schwefelsäure ein. Erwärmt man mit Fr. Reag., so beobachtet man kirschrothe Färbung schon nach einigen Minuten. Hat man etwas grössere Mengen von Narcein, so sieht man allmählig mit Fröhde's Reagens — namentlich wenn dieses reichlicher molybdänsaures Natron enthält (auf 1 cc. 2—3 Ctgr.) — eine grünbraune, dann grüne, rothe und endlich rein blau werdende Solution entstehen. Dasselbe findet in Gemischen des Narceins und Morphins statt, die im ersten Augenblicke ganz deutlich die Morphinreaction darbieten.

5) Vanadinschwefelsäure löst, wie schon früher gesagt wurde, braun, dann violett und später rothorange, Tellurschwefelsäure (§. 307) gelb, dann grün und später violett (Narcotin nur für kurze Zeit röthlich — Brociner). Erwärmt man Narcein mit verd. Natronlauge im Wasserbade, so tritt rothviolette bis kirschrothe Färbung ein (Plugge). Salpetersäure oder Nitrirte bewirken nach dem Erkalten dann blauviolette Streifen (bei 0,000015 Grm.). Unreines Aconitin und Andromedotoxin sollen ähnlich reagiren.

6) Schwefelsäure und Phenol geben mit Narcein Rothfärbung, doch ist diese Reaction nur bei reichlicheren Mengen des Alkaloides brauchbar (vergl. auch §. 415 unter Elaterin).

7) Chlorwasser und dann Ammoniak bewirken beim Narcein tiefblutrothe Färbung.

In Gemischen von Kodein mit Narcein bis 1:10 herrscht bei Anwendung von Fr. R. die Reaction des letzteren vor, und auch noch in Gemengen 10:1 die Narcein-Jodwasserreaction. Thebain und Narcein, bis 1:10 gemischt, geben die Schwefelsäurereaction des ersteren, aber selbst 10:1 die Jodwasserreaction des letzteren. Narcein und reines Papaverin 1:1 bis 10:1 verhalten sich gegen Fröhde's Reagens wie Papaverin, aber noch 1:10 gegen Jodwasser wie Narcein. In Mischungen des Narceins mit unreinem Papaverin 1:1 bis 10:1 wirkte Schwefelsäure wie gegen Narcein, während ihr Verhalten gegen Jodwasser wie bei Gemengen des Narceins mit reinem Papaverin beobachtet wurde.

§. 302. Eine **Trennung** von *Narcein*, *Berberin* und *Curarin* könnte mit Hülfe der Fällbarkeit dieser beiden letztgenannten Alkaloide durch Quecksilberchlorid versucht werden, das in verdünnten Lösungen von Narcein keinen Niederschlag hervorbringt. Die qualitative Unterscheidung dieser drei Alkaloide bietet keine Schwierigkeiten, da für *Berberin* seine Farbe, für *Curarin* die Reaction gegen Schwefelsäure und chromsaures Kali charakteristisch sind.

§. 303. Von **selteneren Opiumalkaloiden** mag hier noch folgendes gesagt sein:

Lanthopin lässt sich aus mit Kali übersättigter Lösung nicht durch Chloroform ausschütteln, wohl aber aus ammoniakalischer (Hesse).

Laudanin bildet bei 166° schmelzende Prismen, etwas löslich in warmem Wasser, in Benzol und Alkohol. Aether löst 1 : 650, Chlorof. leicht. — Conc. NO^3H löst mit orangerother, conc. SO^4H^2 mit rosa Färbung. Letztere Mischung wird bei 150° rothviolett. Eine Spur Eisenoxydsalz in der SO^4H^2 macht beide Färbungen dunkler und schöner. *Eisenchlorid färbt Laudanin smaragdgrün.* KJ und NO^3Na fällen Laudanin aus Lösungen des Acetats in Wasser.

Laudanosin kryst. aus Petroläther in farbl. bei 89° schmelzenden Nadeln, leichtlösl. in Alkohol und Aether. Schwefelsäure löst *anfangs* nur mit rosa Färbung, beim Erwärmen tritt grüne und dunkelviolette Färbung ein (Kander). Fe^2Cl^6 macht die Misch. mit SO^4H^2 dunkelviolett.

Tritopin kryst. in farbl. Prismen, die bei 182° schmelzen und in 40 Th. kochend. Alkohol, schwer in Aether und Chlorof. lösl. sind. Gegen SO^4H^2 verhält es sich anfangs wie Laudanosin, die beim Erwärmen grüne Lösung wird aber später indigoblau. Sein Oxalat ist sehr schwerlösl.

Cryptopin kryst. aus Aether (der es im amorph. Zustande löst) in durchsicht. Rhomboëdern, schwerl. in Aether, Alkohol, Benzol, Petroläther, Chloroform.

SO^4H^2 färbt gelb, dann violett (0,000003) [1], eisenoxydhaltige macht gleich violette Färbung, die durch Wasserzusatz graugelb, dann schmutzig violett wird.

Wird zur violetten Schwefelsäurelösung des Cryptopins ein Körnchen KNO^3, oder ein Tropfen verdünnter NO^3H oder Liquor Natri hypochlorosi, oder ein Tropfen einer wässerigen Kaliumnitritlösung (1 : 19) hinzugegeben, so färbt sich die Mischung vorübergehend grün, dann dunkelblau. Bei grösseren Mengen der Reagens verblasst die Färbung rasch und wird gelb bis gelbbraun.

Wird die violett gewordene Lösung von Cryptopin in conc. Schwefelsäure unter fortwährendem Bewegen der Schale über der Flamme bis zur Entwicklung von weissen Dämpfen erwärmt, so färbt sich die Lösung dunkelgrün. Die Färbung wird intensiver, falls ein Stückchen Natriumphosphat hinzugegeben und dann erwärmt wird. Erdmanns Reag. (§. 226, 19) löst grün, dann blau und violett werdend [2].

Lafonsche Selenschwefelsäure färbt intensiv grün; die Färbung geht durch Wasserzusatz in Rothbraun über.

Conc. Salpetersäure löst mit gelber Farbe, die allmählich in Orange übergeht.

Wird das Cryptopin mit Zucker gemischt und dann conc. Schwefelsäure hinzugegeben, so entsteht eine hellviolette Färbung.

Fröhdes Reagens löst mit dunkelvioletter Farbe [3], die rasch dunkelblau wird und allmählich verblasst.

$PtCl^4$ ruft gallertartige Fällung, $AuCl^3$ gelbe, amorphe Fällung hervor.

Cryptopin wird aus saurer Lösung durch Chlorof., aus ammoniakal. durch Benzol und Chlorof. ausgesch. (Grünberg).

Papaveramin und **Papaverosin** geben mit conc. SO^4H^2 violette, **Meconidin** olivengrüne Farbenreaction.

Protopin hat in den letzten Jahren ein besonderes Interesse erlangt, seitdem es auch in Chelidonium, Sanguinaria, Macleya cordata, Eschscholtzia californica [4]) u. a. Papaveraceen aufgefunden wurde. Schmelzpunkt 207°. Alkohol, Aether, Essigäther lösen schwer, Chlorof. leichter. Conc. SO^4H^2 giebt blauviolette, Fröhde's Reag. violette, dann grüne, Erdmanns Reag. grüne, violette, blau und wieder grün werdende Mischung; Vanadinschwefelsäure färbt sich mit Protop. anfangs violett, dann grün, blau und wieder grün.

Hier sei noch auf das von Hesse in allen Theilen des Papaver Rhoeas L. aufgefundene **Rhoeadin**, dessen Vorhandensein er auch im Papaver somniferum L., namentlich in den unreifen Früchten desselben, und im

---

[1]) Im Spectrum sah Brasche ein Band von 576—548 μ und Verdunkelung der viol. Seite bis 8,5.

[2]) Im Spectr. 2 Linien von 600—586 μ und von 552—556 μ.

[3]) Band von 616—576 μ.

[4]) Für diese Pfl. wurde auch ein Morphingehalt behauptet, aber von Schmidt nicht bestätigt.

Opium dargethan hat, aufmerksam gemacht. Es ist charakterisirt durch sein Verhalten gegen Mineralsäuren. Beim Erwärmen selbst mit verdünnten wässrigen Lösungen dieser Säuren wird Rhoeadin gespalten und man erhält eine intensiv *blutrothe* Färbung, die noch bis zu $^1/_{80000}$ Verdünnung sichtbar bleibt.

Rhoeadin schmilzt bei 232°, es ist in Aether, Benzol, Chloroform, Alkohol fast unlöslich, ebenso in Wasser; verdünnte Essigsäure löst und zersetzt es. Die Lösung, mit Ammoniak übersättigt, mit Aether geschüttelt, giebt das Rhoeadin an diesen ab. (Das Alkaloid scheint im amorphen Zustande also leichter löslich in Aether zu sein. Unterschied von Veratrin siehe §. 321). KQJ, $PtCl^4$, $AuCl^3$ präcipitiren es [1]).

Endlich noch einige Bemerkungen über das als Brechmittel angewendete **Apomorphin**. Indem ich in Betreff der Wirkungen desselben auf die Toxicol. Werke, auf Siebert „Unters. über d. Wirk. des Apomorph." Diss. Dorpat 1871 und Quehl „Ueber d. phys. Wirk. d. Apomorph." Diss. Halle 1872 verweise, gehe ich hier nur auf diejenigen Thatsachen ein, welche beim Nachweis des Apomorphins in Körpertheilen verwerthet werden können. Apomorphin kann aus schwefelsaurer Lösung durch Petroläther, Benzol, Chloroform nicht oder nur spurweise ausgeschüttelt werden. Macht man die wässrige Lösung ammoniakalisch, so wird sie unter Trübung schmutzig violett. Beim Ausschütteln wird dann an Petroläther geringe Menge des Zersetzungsproduktes zu röthlicher, an Benzol und Chloroform mehr davon zu schön himbeerrother Lösung abgegeben [2]).

Dass das Apomorphin sehr unbeständig ist, ist bekannt. Seine ursprünglich farblosen Lösungen nehmen nach kurzer Zeit eine grüne Farbe an. In Apomorphinlösungen rufen nach Quehl JJK blutrothe, Zinnchlorür, Zinkacetat, Rhodankalium weisse, P. gelbe Niederschläge hervor, welche sich sämmtlich in der Wärme wieder lösen. $AuCl^3$ giebt purpurrothen, Gerbsäure gelbgrünlichen, Ferrocyankalium rothgelben, in der Hitze lauchgrünen, Ferridcyankalium weissen, bald violettschwarz werdenden Niederschlag. Die letzteren sind sämmtlich in der Wärme nicht löslich. Ausserdem wissen wir durch Matthiesen und Wright, dass Apomorphin durch Eisenchlorid dunkel amethystfarben, durch Salpetersäure blutroth, durch Schwefelsäure und Kaliumbichromat braun gefärbt wird, dass es durch Alkalilauge und Kalkwasser etc. anfangs farblos gefällt wird, sich aber in Berührung mit denselben grünt oder schwärzt und dass Kaliumbichromat es orangegelb, Jodkalium weiss, später grün werdend, $PtCl^4$ gelb und $HgCl^2$ weiss fällen, z. Th. aus sehr verdünnten Lösungen. Ich füge hinzu, dass Fr. R. dunkelgrün löst (Absorpt. von 499—475 und im äussersten Roth und Violett, bei fortschreitender Conc. zunehmend, so dass zuletzt nur Grün durchgeht — 566—524 — Brasche). Tellurschwefelsäure (§. 307) färbt vorübergehend violett (Brociner). S. auch §. 251.

§. **304.** Will man den Beweis liefern, dass eine **Vergiftung durch Opium** geschehen sei, so suche man noch die **Mekonsäure** und das **Mekonin** zu isoliren. Eine Lösung von *Mekonin* gab nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure an Benzol reichlich Mekonin ab, welches in farblosen Krystallen hinterblieb. Diese lösen sich in kalter SO^4H^2 grünlich, welche Färbung innerhalb 24—48^h in ziemlich reines Roth übergeht. Erwärmt man die grünliche oder nach dem Aufbewahren rothe Schwefelsäurelösung vorsichtig, so wird sie schön smaragdgrün, dann blau, violett und endlich wieder roth (kein charact. Spectr.). Auch Chloroform und Amylalkohol entziehen der sauren Lösung das Mekonin; doch rathe ich, Benzol zu benutzen, da dieses am reinsten abscheiden lässt.

---

[1]) Cfr. Annal. d. Ch. und Ph. 140, p. 145, auch Suppl. 4, p. 50 und die späteren Arbeiten Hesse's.

[2]) Spectr. Band. von 596—516.

Mekonsäure kann dann durch Amylalkohol ausgeschüttelt werden, besser ist es aber aus dem Objecte mit kaltem HCl halt. Alkohol zu extrahiren. Die alkoholischen Auszüge werden im Wasserbade destillirt, bis etwa $^1/_6$ der Flüssigkeitsmenge zurückgeblieben, abgekühlt, filtrirt, das Filtrat im Wasserbade *vollständig* zur Trockne verdunstet (um Essigsäure und Ameisensäure etc. fortzuschaffen). Der trockene Rückstand wird in siedendem Wasser gelöst, filtrirt, das Filtrat kann durch Schütteln mit Benzol von färbenden Stoffen befreit werden (Mekonsäure geht nicht in letztere Flüssigkeit über). Die wässrige Flüssigkeit wird später zum Sieden erhitzt und mit Magnesia neutralisirt, die kochend-heiss filtrirte Flüssigkeit, wenn nöthig, auf ein kleines Volum verdunstet.

Nach dem Erkalten muss diese Lösung der mekonsauren Magnesia *durch Eisenchlorid intensiv blutroth gefärbt werden.* Die Färbung darf weder auf Zusatz von Salzsäure, noch beim Erhitzen schwinden. (Unterschied von Essigsäure). Auch beim Zusatz von Goldchlorid darf sie nicht aufgehoben werden (Unterschied von Rhodanwasserstoffsäure). Dagegen lässt Zinnchlorür, weil es das Eisenoxyd in Oxydul reducirt, die Färbung schwinden, die auf Zusatz von salpetriger Säure sogleich wieder hervortritt. Durch Bleizucker wird die Mekonsäure weiss gefällt, desgl. durch salpetersaures Silberoxyd weiss, letzterer Niederschlag wird beim Erwärmen gelb. Salpetersaures Quecksilberoxydul fällt weiss, salpetersaures Quecksilberoxyd gelblich. Falls beim Verdunsten des Salzsäure-Auszuges die Mekonsäure zu Comensäure verwandelt sein sollte, so hindert diese den Eintritt der wichtigsten Reaction mit Eisenoxydsalzen nicht. Vergl. Tidy in der Med. Times. Jg. 1868, Mai 6.

Mekonsäure krystallisirt in farblosen Krystallschuppen mit drei Mol. Krystallwasser, die sie bei 100° abgiebt; bei 150° schmilzt sie. Sie ist in kaltem Wasser schwer, in siedendem leicht löslich. Alkohol löst leicht, Aether schwer.

In Leichen bleibt Mekonsäure nur kurze Zeit unzersetzt.

§. 305. **Vergiftungen mit Mohnköpfen** (-Abkochung) gehören nicht zu den Seltenheiten [1]). Den Morphingehalt der Mohnköpfe, der kurz vor der Samenreife am bedeutendsten, der aber in verschiedenen wechselt, hat Winkler [2]) dargethan. Ausserdem hat Letzterer einen Gehalt an Narkotin, Kodein und Narcein beobachtet und Hesse, wie gesagt, Rhoeadin nachgewiesen. Ich habe verschiedene Arten von Mohnköpfen, wie sie in Apotheken vorkommen, nach der in §. 225 besprochenen Meth. untersucht und stets auch die Reactionen des Thebains und Kodeins, meistens auch des Narceins erhalten. Als ich zwei Sorten Mohnkapseln nur mit Wasser extrahirte, wurden gleiche Resultate gewonnen, nur war der Gehalt an Morphin in diesen Auszügen gering [3]).

§. 306. Für die **quantitative Bestimmung des Morphins** kann die Mayer'sche Methode nur mit grosser Vorsicht in Anwendung kommen, weil

---

[1]) Vergl. z. B. Winkler und Buchner im N. Rep. f. Pharm. Bd. 16, p. 35 und 38.

[2]) Buchner's Rep. 2. Reihe. Bd. 9, p. 1. Vergl. ferner ibid. 1. Reihe. Bd. 39 und 2. Reihe. Bd. 1, 3 und 7; ferner Meurin N. Rep. f. Pharm., Bd. 2, p. 462.

[3]) Ich möchte hier von 2 ebenfalls als Betäubungsmitteln benutzten Subst.; dem *Lactucarium* (dem eingetrockneten Milchsaft der Lactuca virosa und sativa L.) und dem *indischen Hanf* (Haschisch, Gunjah etc.) bemerken, dass sie zu Verwechselungen mit Opiumalkaloiden kaum verleiten können. G. P. Masing hat Herba Lactucae virosae und gutes Lactucarium, Herba cannabis indicae und ein in Alexandria gekauftes Haschisch in der in §. 225 beschriebenen Weise untersucht; er konnte aus den sauren Auszügen mit Petroläther, Benzol, Amylalkohol und Chloroform bei keiner der

der Erfolg durch die Conc. der Lös. beeinflusst wird. Den Wirkungswerth eines cc. der Mayer'schen Lösung fand Kubly = 0,01886 Grm. trocknen Morphins (Mayer giebt 0,02 Grm. an). Kurz bevor das Ende der Reaction erreicht ist, bringt jeder in die Flüssigkeit gelangende Tropfen der Quecksilberlösung einen gallertartig zusammenballenden Niederschlag hervor, welcher sich fest an die Wandungen des Gefässes anlegt. Sobald die Sättigung vollendet ist, lässt der nächste in die Flüssigkeit fallende Tropfen dies nicht mehr erkennen. Sollten Zweifel darüber bleiben, ob das Ende der Reaction eingetreten, so kann man eine Probe der Flüssigkeit abfiltriren und versuchen, ob durch Zusatz neuer Mengen des Reagens noch ein Niederschlag erfolgt. Vergl. übrigens meine „Werthbestimmung starkwirkender Droguen".

Der Ausfall einer quantitativen Bestimmung des *Narkotins* mittelst des Mayer'schen Reagens ist minder abhängig von der Concentration. Es empfiehlt sich die Mayer'sche Lösung zu diesem Versuche mit dem gleichen Volumen Wasser zu verdünnen, so dass 1 cc. 0,01065 Grm. entspräche (1 cc. der unverdünnten Lösung nach Fricker und Mayer's Erfahrungen = 0,0213 Grm. trocknen Narkotins. Vergl. auch §. 291 Anm.).

Die Schöllkraut- und Sanguinariaalkaloide: Sanguinarin, Chelerythrin und Chelidonin etc.

§. 307. Die medicinischen und toxischen Wirkungen des **Chelidonium majus** und seiner pharm. Präp. werden z. Th. auf das *Chelerythrin* und *Chelidonin* zurückgeführt. Neben diesen sind durch E. Schmidt und seine Schüler neuerdings noch einige andere Alkaloide im Schöllkraut aufgefunden, so mehrere *Homochelidonine* und das schon in §. 303 erwähnte *Protopin* [1]). Es ist auch nachgewiesen, dass noch andere Bestandtheile der Mutterpflanze z. B. das **Chelidoxanthin** [2]) bei der Wirkung betheiligt sind, bis aber für diese gute Nachweisungsmethoden ermittelt sind, werden die beiden ersterwähnten Alkaloide bei Vergiftungen besonders zu berücksichtigen sein.

---

4 Substanzen etwas Alkaloidisches gewinnen. Cannabis indica und Haschisch gaben nur aus der alkalischen Lösung an Amylalkohol geringe Spuren einer Substanz ab, die aus wässriger Lösung durch KWJ gefällt und von Fröhde'schem Reagens sehr vorübergehend violettroth gefärbt wurde. Die übrigen Reactionen des Morph. waren nicht beobachtet. Später beschrieb Frommüller das Tannat eines Alkaloides *Cannabin* (Med. chir. Rundschau, Jg. 23, p. 737). Von einem alkaloidischen *Tetano-Cannabin* sprach Hay, Pharm. Journ. and Trans., No. 675 u. 998 (1883). Auch von einem stickstofffreien „*Cannabinon*" ist die Rede gewesen (v. Mering). Neuerdings hat Lapin „Beitr. z. Kenntn. d. Cannabis indica" Diss. Dorpat 1894 ein gleichfalls stickstofffreies *Canabindon* als wirksam erkannt. *Herba Lactucae* gab ebenfalls nur aus alkalischer Lösung und an Amylalkohol etwas ab, welches durch KWJ fällbar war, aber durch Fröhde's Reagens nicht gefärbt wurde. Hier würde man physiol. Vers. auf das atropinartige Alkaloid unternehmen müssen (§. 271). Aus dem Lactucariumauszuge war auch, nachdem er alkalisch gemacht war, durch die 4 Flüssigkeiten nichts Verdächtiges auszuschütteln.

[1]) Vergl. E. Schmidt im Arch. f. Pharm. Jg. 1893, p. 136, vergl. auch Jg. 1888, p. 624 u. Jg. 1890, p. 96 und p. 441, Hans Meyer im Arch. f. exp. Pathol. Jg. 29, p. 396 (1892).

[2]) Vergl. Orlow im Chem. Ctrbl. Jg. 1892, I, p. 390 und Jg. 1894, I, p. 222. An letzterer Stelle siehe auch über *Chelilysin.*

Vom Chelidoxanthin wissen wir, dass es durch Pikrins. und Jodkalium gefällt werden kann, bitterschmeckend, in Weingeist und verd. Säuren löslich ist. SO^4H^2 löst und zugesetztes Ammoniumvanadinat färbt dann roth, $K^2Cr^2O^7$ grün. Fe^2Cl^6 färbt beim Erwärmen roth.

Ueber *Vertheilung und Schicksale dieser Alkaloide im Körper* hat von Kügelgen [1]) ermittelt, dass *Chelerythrin* bei Katzen (0,2 Grm.) innerhalb der ersten fünf Stunden noch nicht völlig vom Magen aus resorbirt war, dass es aber auch nach Subcutananwendung im Magen, Ileum, Jejunum und Dickdarm nachweisbar sei, also in den Magendarmtractus abgeschieden wurde. Blut, Leber, Galle, Milz, Nieren gestatteten den Nachweis, im Harn war es auch beim Menschen nach Gaben von 0,05 Grm. bald nachweisbar. *Chelidonin,* bei Katzen zu 0,2—0,3 Grm. verwandt, fand sich nach 3—6 Stunden reichlich im Mageninhalte, doch auch schon im Jejunum und den tieferliegenden Theilen des Darmes. Schwache Reactionen für Chelidonin gaben auch die Präparate aus Blut, Leber, Nieren, Milz (auch nach subcutaner Anwendung). Durch den Harn scheint nur wenig Chelidonin ausgeschieden zu werden.

In Mischungen mit Blut, Speisebrei, Harn liessen sich innerhalb der ersten zehn Wochen Chelerythrin und Chelidonin noch nachweisen. Aus Mischungen und Organen kann man nach meiner Methode *Chelidonin* durch Ausschütteln der *sauren* Flüssigkeit mit Chloroform gewinnen; *Chelerythrin* kann dann aus *ammoniakalischer* Lösung durch Petroläther, Benzol oder Chloroform isolirt werden, aus saurer durch das letztere spurweise.

Chelerythrin beschreibt E. Schmidt als farblos [2]), rhomboedr. krystallis., bei 203° schmelzend. Schwer lösl. im Alkohol, Aether, Essigäther, leicht lösl. in Chlorof., in Lösungen blau fluorescirend. Mit Säuren nimmt es sofort charact. *Gelbfärbung* an, die NH^3 wieder verschwinden lässt. Conc. SO^4H^2 löst gelb mit einem Stich ins Grünliche, conc. NO^3H hochgelb, in gelbbraun übergehend, Fröhde's Reag. gelb, dann rothviolett und blauviolett, später olivengrün, reingrün und dunkelgelb, Vanadinschwefelsäure violettroth, dann dunkelbordeauxroth und braunroth.

Im Spectr. der SO^4H^2mischung sah Brasche anfangs 2 Streifen resp. von 586—570 μ und 528—516 μ, in dem mit Vanadinschwefelsäure ein Band von 600—540 μ. Mit Fröhde's Reag. sah er anfangs (rothviolett) 2 Bänder resp. von 588—580 und 550—530, nach Eintritt der blauvioletten Färbung verschwammen beide zu breitem Band und viol. Licht wurde ausserdem absorbirt. Als er mit SO^4H^2 und Kaliumbichromat mischte (10 cc. SO^4H^2 und 0,01 $K^2Cr^2O^7$ aber kein Wasser), desgl. mit Erdmanns Reag. erhielt Brasche blauviolette Färbung und ein Spectrum mit 2 Bändern ähnlich wie mit Fröhde's Reag.

Das im Handel vorhandene Präparat stimmt nicht überall völlig mit dem von Schmidt untersuchten reinen Alkaloide überein.

In einem Tropfen schwefelsäurehaltigen Wassers gelöst, werden 0,02 Milligr. durch JJK, BBK, PM, PW, T. gefällt; mit P., $AuCl^3$ und KKJ geben sie Trübungen. 0,04 Milligr. bis 0,05 Milligr. geben mit $PtCl^4$, Rhodankalium, $HgCl^2$ Trübungen.

---

[1]) „Beitr. zur forens. Chemie des Sanguinarins und Chelidonins". Diss. Dorpat 1884. Ph. Ztschr. f. Russl. Jg. 1884.

[2]) Wenn nicht ganz rein, rosa.

Chelidonin bildet nach Henschke-Eykman und Selle farbl. Krystalle, die, nachdem sie bei 100° getrocknet waren, bei 135° schmelzen, unlösl. in Wasser, lösl. in Alkohol, Aether, Chloroform. Seine Salze mit den gew. Säuren sind farblos.

Chelidonin [1]) löst sich in conc. Schwefelsäure anfangs blassgrün, dann braun, kirschroth und violett werdend (0,5 Milligr.). Fügt man zur Lös. in SO^4H^2 Salpeter, so wird sie hellgrasgrün. Erdmanns Reag. verhält sich ebenso (kein charact. Spectrum), in Fröhde's Reagens wird Ch. mit grüner, dann blaugrüuer und blauer Farbe aufgenommen (0,02 Milligr.). Im Spectrum beobachtet man ein undeutl. Band von 493—454 μ und Absorpt. in Viol. und Roth. Mit Ruthenschwefelsäure wird es (Brociner) grün, ebenso mit Uran- und Tellurschwefelsäure (1 Grm. Ammontellurat, 20 cc. SO^4H^2). Mit Selensäure durchfeuchtet und dann mit conc. Schwefelsäure übergossen, wird Chelidonin grün, blau und dann wieder grünbraun (Empfindlichkeit wie bei Fröhde's Reagens). Schwefelsäure und Bichromat färben grün und blau, Vanadinschwefelsäure macht smaragdgrün und königsblau (die Reaction wurde mitunter auch bei Ausschüttelungen aus chelidoninfreiem Harn oder Blut gesehen). Im Spectr. der Chelidoninmischung sah Brasche ein Band von 616—596. Schwefelsäure und Zucker oder Furfurol geben rosaviolette Färbung (0,02 Milligr.). Das Spectr. ist dem des Morphins ähnlich.

In einem Tropfen SO^4H^2halt. Wassers gelöst, geben 0,02 Milligr. Chelidonin mit JJK, BBK, P, PM, KQJ, KKJ, KWJ, $AuCl^3$, T, $PtCl^4$ Niederschläge oder Trübungen; bei 0,04 Milligr. mit Rhodankalium, Quecksilberchlorid, aber nicht Ferrocyankalium-Niederschläge.

Ueber die versch. Homochelidonine vergl. E. Schmidt a. a. O. und Selle [2]). Folgende Reactionen dürften besonders interessiren.

	α Homoch.	β Homoch.	γ Homoch.
SO^4H^2	farblos	violett	farbl., dann violett
NO^3H	gelblich	gelb	farbl., dann gelb
Fröhde's R.	braungrün	gelb, violett, grün, blau	braunroth, blauviolett, blau
Erdm. R.	röthlichgelb	gelb, dann violett	blaugelb, violett
Vanadinschwefels.	ebenso	gelb, violett, dann blau	rothviolett, dann blau

Man hat früher das Chelerythrin für identisch mit dem **Sanguinarin** gehalten, welches aus der Sanguinaria canadensis abgeschieden wurde. Eingehendere Untersuchungen E. Schmidts haben gezeigt, dass dies unzulässig, dass ersteres dem Sanguinarin homolog. Von dieser Base, *deren Salze roth*, während die des Chelerythrins, wie gesagt, gelb sind, mag hier bemerkt sein, dass sie selbst ungefärbt aber in Lösungen blauviolett fluorescirend ist, dass sie bei 213° schmilzt in Alkohol, Chloroform, Methylalkohol ziemlich leicht löslich ist. Von conc. SO^4H^2 wird S. dunkelrothgelb, von NO^3H braungelb, Erdmanns Reag. orange, später unter Trübwerden scharlachroth, von Fröhde's Reag. karminroth, von Vanadinschwefelsäure dunkelgrün, dann violett und bordeauxroth gelöst. Aus alk. Lösung geht es in Petroläther, Benzol, Chloroform über.

Neben dieser Basis fand man in dem *Sanguinariarhizom* reichlich Chelerythrin, β und γ Homochelidonin und Protopin, im *Stylophoron diaphyllum* wurden Chelidonin und Protopin aufgefunden.

Ueber das im Glaucium luteum vorkommende *Glaucin* sagt Battandier, es lasse sich aus ammoniakal. Lösung durch Petroläther ausschütteln, färbe sich mit SO^4H^2 himmelblau, wenn unrein oder beim Erhitzen violett, aus der violetten Lösung werde durch NH^3 ein indigblauer Niederschlag ge-

---

[1]) Henschke Arch. f. Pharm. Jg. 1888, p. 626.
[2]) Arch. f. Ph. Jg. 1890, p. 441.

fällt. Trage man Glaucin in zuvor erwärmte Mischung von SO^4H^2 und etwas Mercurinitrat ein, so entstehe grüne, in Roth übergehende Färbung[1]).

Berberin, Hydrastin, Oxyacanthin und Fumariaceenalkaloide.

§. **308.** Die **Berberideenalkaloide** will ich ebenfalls wegen ihrer Verbreitung in Pflanzen, deren Theile zu arzneilichen Zwecken benutzt werden[2]), (*Wurzel von Berberis vulgaris L.* und *Radix Columbo* von Cocculus palmatus De C., ferner *Wurzel der Hydrastis canadensis L. und Xanthorrhiza apiifolia* Herit. und vielen anderen) hier anschliessen.

Von ihnen ist das **Berberin** im Pflanzenreiche weit verbreitet (Xanthopikrit, Hydrastia, Jamaicin). *Hydrastin* ist neben ihm in der Hydrastis canadensis, *Oxyacanthin* in Berberis vulg. aufgefunden. In der Fumaria officin. wurde das *Fumarin*, in Corydalisarten sind Corydalin, sog. Hydroberberine, Bulbocapnin und and. nachgewiesen.

Bei *Versuchen an Menschen und Katzen,* welche Hirschhausen ausgeführt hat[3]), fand er, dass Berberin vom Magendarmtractus aus *nicht* oder doch derart zersetzt resorbirt wird, dass seine Producte im Harn[4]) etc. nicht dargethan werden können. In den festen Faeces und im Verlaufe des Darmtractus lässt es sich leicht nachweisen. Selbst nach Subcutananwendung wird es, soweit es unzersetzt bleibt, in den Darmtractus abgesondert. Dieses Verhalten ist auch beim Oxyacanthin beobachtet worden. In Mischungen mit Harn, Blut oder Speisebrei war Berberin nach 3 Wochen noch nachweisbar, in einer Katzenleiche nicht. Curci giebt an, dass das Berberin bei Thieren die Temperatur herabsetze, die Respirationsfrequenz anfangs steigere, später herabsetze, die Peristaltik des Darmes verringere. Das Oxyhaemoglobin werde nach Einführung von Berberin langsamer reducirt und durch Schwefelwasserstoff langsamer zersetzt.

§. **309. Nachweis.** *Berberin geht aus der sauren wässrigen Lösung seiner Salze nicht in Benzol und nur spurweise in Chloroform über.* Petroläther nimmt es überhaupt nicht auf. *Wir würden, wenn wir es aufsuchen wollten, es in den Ausschüttelungen der ammoniakalischen Auszüge durch Chloroform antreffen.* Mischungen von Blut, Harn, Speisebrei mit 0,001 Grm. auf 100 cc. lassen es so noch auffinden. Wäre es in irgendwie grösseren Mengen vorhanden, so würde es sich schon durch seine *gelbe Farbe* zu erkennen geben.

Berberin krystallisirt wasserhaltig, giebt über 100° sein Wasser ab, schmilzt bei etwa 140° zu rothbrauner Harzmasse, kann bei höherer Temperatur sublimirt werden und reagirt neutral. Kaltes Wasser löst es schwierig (warmes leicht), ebenso Alkohol leichter, Benzol schwer, Petroläther und

---

[1]) Journ. de Chim. et de Pharm. T. 24, p. 350 (1892).

[2]) Ueber die Wirkung vergleiche Albers in Virchow's Arch. f. path. Anatom. Bd. 120, p. 304.

[3]) Beitr. z. forens. Chemie der wichtigeren Berberideenalkaloide". Diss. Dorpat 1884. Vergl. ferner Dragendorff in der Pharm. Ztschr. f. Russl. Jg. 1884. Vergl. auch Curci Ber. d. d. ch. Ges. Jg. 1887. Ref. p. 290.

[4]) Schurinoff behauptet, es „scheine“ in den Harn überzugehen.

Aether gar nicht. Die Lösungen besitzen kein Rotationsvermögen, sie schmecken bitter, die wässrige Lösung giebt das Alkaloid an Kohle ab und Alkohol entzieht es der letzteren wieder. Mit Chloroform verbindet sich Berberin zu blassgelblicher krystall. Combination, die bei 179° schmilzt.

Mit vielen Säuren verbindet es sich zu in Wasser mit goldgelber Farbe löslichen Salzen; aus der Luft nimmt es CO^2 auf. Die Salze sind meistens *in reinem Wasser leichter löslich als in säurehaltigem.* Aus den sauren Lösungen fällt Ammoniak das Alkaloid nicht, Kalihydrat in braunen Harzklumpen.

Reactionen:

1) *Eine alkoholische Lösung, mit Jodjodkaliumlösung versetzt, giebt einen grünglänzenden, flimmernden Niederschlag, in dem sich mikroskopische rothbraune, ins Violette spielende Krystalle von jodwasserstoffsaurem Berberin und farblose Krystalle von Bijodberberin nachweisen lassen; erstere polarisiren das Licht.* Die Reaction erhielt v. Hirschhausen noch mit $^1/_{100}$ Milligr. Berberin. Wenn hier allenfalls Verwechselungen mit Narcein möglich wären, so ist dies doch farblos.

2) In den Lösungen des salzsauren Berberins bringt Chlorgas anfangs rothe Färbung, dann braunen, flockigen Niederschlag hervor. Wie Kluge nachgewiesen hat, gelingt die Reaction am besten in den stark mit Schwefel- oder Salzsäure angesäuerten Lösungen des Alkaloides, wenn ein grösserer Chlorüberschuss vermieden wird. Empfindlichkeit 1 : 250000. Hat man etwas grössere Mengen von Berberin als Rückstand auf dem Uhrglase, so färben sich diese oft direct beim Uebergiessen mit Chlor- und Bromwasser roth (ca. $^1/_{100}$ Milligr.). Giebt man zu salzsaurer Lösung (ca. 30 % HCl) des Berberins Bromwasser, so entsteht zuerst oft ein gelber Niederschlag und erst auf Zusatz von mehr Brom Rothfärbung.

3) Conc. Schwefelsäure löst mit olivengrüner Farbe, Fröhde's Reag. braungrün, später violett und braun werdend, Vanadinschwefelsäure blauviolett, dann rothviolett und braunschwarz werdend.

4) Salpeter bewirkt in Schwefelsäuremischungen des Berberins mitunter violette Streifen, ebenso Kaliumbichromat (1 Milligr.).

5) Selensäure löst gelb, Zusatz von Schwefelsäure macht dann vorübergehend violett ($^1/_{50}$ Milligr.).

6) Chlorsaures Kali fällt aus den Lösungen des salzsauren Berberins gelben voluminösen Niederschlag.

7) Gelbes Blutlaugensalz fällt grünlich-braune Nadeln, Rhodankalium grüngelben Niederschlag.

8) Sublimat fällt aus warmer alkoholischer Lösung nicht; beim Erkalten bilden sich gelbe Krystalle. In wässriger Solution entsteht ein amorpher, gelber, selbst in HCl schwerlösl. Niederschlag.

In Lösungen mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 : 80) bewirkten PM, PW, KQJ, KWJ Niederschläge mit $^1/_{200}$ Milligr. Berberin; $PtCl^4$, $AuCl^3$, $HgCl^2$, P., BBK bei $^1/_{100}$ Milligr., Kaliumbichromat und T. bei $^1/_{50}$ Milligr.; Ferrocyankalium bei $^1/_{20}$ Milligr.

Trennung von *Strychnin*, *Cinchonin* und *Theobromin* ist durch warmes Wasser, von *Brucin* und *Piperin* durch Petroläther, von *Chinin*, *Conchinin* und *Cubebin* durch Aether zu versuchen.

§. **310.** **Hydrastin** lässt sich aus *saurer* und alkalischer wässriger Lösung durch Benzol und besser Chloroform ausschütteln. In Petroläther geht es aus saurer Flüssigkeit nicht über.

Die Base ist farblos, leicht krystallisirend, in Wasser und und Petroläther fast unlöslich, lösl. aber in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform; stark linksdrehend. Schmelzp. = 132°. Die Salze krystallis. schwer [1]).

1) Hydrastin löst sich in conc. Schwefelsäure farblos (gelblich), beim Erwärmen (nach Lyons) violett werdend (Spectr. nicht character.).

2) Mischt man zu der farblosen Lösung desselben in Selensäure conc. Schwefelsäure, so tritt eosinrothe Färbung ein, die bald in Gelb, Grün etc. übergeht. (Kein charact. Spectr.).

3) Fröhde's Reagens löst grün, dann braun, mitunter bei sehr kleinen Mengen blassgrün, Vanadinschwefelsäure hellroth, in Orange übergehend ($^1/_{50}$ Milligr.). Schwefelsäure und Salpeter geben gelbbraune (bei mehr Alkaloid nach Lyons blassrothe), Schwefelsäure und Bichromat goldgelbe, dann braune und grüne Färbungen. Die braungelbe Mischung von Hydr. in SO^4H^2 und wenig Salpeter (Abs. von Violett bis 502) wird nach Vitali nach Zusatz von Zinnchlorür violett ($^1/_{10000}$ Grm.). Löst man nach demselben Autor in wenig starker Salpetersäure, so wird die Mischung gelb; Zusatz alkohol. Kalilauge macht dann braungelb, beim Eindampfen grünbraun, weiterer Zusatz von SO^4H^2 violett ($^1/_{10000}$). Mit Schwefelsäure und Mangansuperoxyd erhielt Lyons kirsch- dann carminrothe Mischung. Schwefelsäure und Jodsäure giebt schnell carmoisin, dann blutrothe und orange Mischungen.

4) Bringt man (Lyons) zu einer Lösung von Hydrastin etwas verdünnte Schwefelsäure und dann wenig verdünnte Lösung von Kaliumpermanganat, so zeigt sich nach Verschwinden der Manganfärbung intensiv blaue Fluorescenz. Dieselbe sieht man auch, wenn die orange Lösung in NO^3H mit Wasser verdünnt wird.

5) Salzsäure und Chlor- oder Bromwasser wirken *nicht* wie beim Berberin. Schwefelsäure und Bromwasser geben gelben Niederschlag, der sich mit orange Farbe wieder löst und nach etwa $^3/_4$ Stunden erst johannisbeerroth wird.

6) Fügt man zu einer Lös. des Hydr. in SO^4H^2 etwas bas. Wismuthnitrat, so bemerkt man eine braunschwarze Färbung des letzteren, wie beim Morphin (Schmidt).

7) Auch gegen Jodsäure und Eisenchlorid plus Ferricyankalium wirkt es dem Morphin ähnlich.

8) Schmilzt man mit KHO zusammen, so entsteht eine röthliche Masse, welche, in Wasser gelöst, mit HCl schwach übersättigt

---

[1]) Vergl. Lyons im Arch. f. Pharm. Jg. 1886, p. 634, Freund und Will in d. Ber. d. d. ch. Ges. Jg. 1886, p. 2797 u. 1887, p. 88 u. p. 2400, ferner Freund ib. Jg. 1889 u. Jg. 1891, E. Schmidt im Arch. f. Ph. Jg. 1888, p. 329. Vitali in L'Orosi Jg. 1891, p. 405, von Bunge „Beitr. z. Kenntn. der Hydrastis canad." Diss. Dorpat (vollst. Lit. Uebers.).

[2]) Abs. von 578—558 oder bei grösserer Conc. 608—546.

und mit Chloroform ausgeschüttelt, an dieses Protocatechusäure abgiebt, welche, nach Verflüchtigung des Chlorof. durch ihre Blaufärbung mit Fe^2Cl^6 erkannt werden kann (Vitali).

Wird ein Tropfen einer Lösung des Hydrastins in verdünnter Schwefelsäure (1:80) angewendet, so geben JJK. P. und T. bei $^1/_{100}$ Milligr.; PM, PW, KQJ, KKJ bei $^1/_{50}$ Milligr.; KWJ, $AuCl^3$, BBK, Ferrocyankalium bei $^1/_{20}$ Milligr.; $PtCl^4$, Kaliumbichromat, Zinnchlorür bei $^1/_{10}$ Milligr.; Quecksilberchlorid bei $^1/_2$ Milligr. Niederschläge. In alkoholischer Lösung reagirt JJK nicht wie beim Berberin.

Bei *Thierversuchen* fanden sich kleine Mengen des Hydrastins im Harn [1]); im Magen, Dünndarm, Jejunum, Ileum, Dickdarm und den Faeces war es nachzuweisen, nicht aber im Blute, der Lunge, Leber, Milz. Der Fäulniss widerstand es in Mischungen und Thierleichen ca. 3 Wochen lang, aber die Reaction mit Vanadinschwefelsäure, die sonst für Hydrastin recht brauchbar ist, darf hier nicht *allein* benutzt werden, weil sie auch bei hydrastinfreien fauligen Organen mitunter Rothfärbung ergiebt.

Neben Berberin und Hydrastin hat Deichmann [2]) in der Hydrastis canadensis noch ein drittes Alkaloid **Canadin** aufgefunden. Dasselbe wurde seitdem auch zu therap. Zwecken empfohlen und wenn auch nach den Untersuchungen von Bunges (a. a. O.) dafür keine besonderen Indicationen vorliegen, so mögen hier doch einige Mittheilungen über die wesentlichen Eigensch. des Alkaloides angeschlossen werden. Von Bunge konnte es aus ammoniakalischen Lösungen durch Petroläther, Benzol, Chloroform und Aether ausschütteln.

Canadin kryst. in seidenglänz. Nadeln, die bei 134° schmelzen. Es ist unlösl. in Wasser, schwerlösl. in Petroläther, leichter in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Seine Lösungen zeigen Linksdrehung. In conc. SO^4H^2 und Erdmanns Reagens löst es sich farblos, mit ersterer wird später nur eine auch schnell vorübergehende grünliche Färbung beobachtet. Fröhde's Reagens wird durch C. olivengrün, später braun, NO^3H^2 rothbraun, Vanadinschwefelsäure bräunt und die Mischung scheidet später braunen Niederschlag ab (beim Erwärmen sah von Bunge violette [3]) Färbung). Canadin wirkt gegen SO^4H^2 und Mag. Bismuthi auch gegen Fe^2Cl^6 plus Ferricyankalium wie Morphin. Luchinis Reagens (§. 226. 24) giebt nach von Bunge orange Niederschlag, Wenzels Reag. (ib. 23) färbt nach ihm die Lös. des salzs. Salzes weingelb. In Verdünnungen 1—80000—1:100000 erhielt v. Bunge mit KQJ und Bromwasser Niederschläge, desgl. in solchen 1 : 24000 bis 1:40000 mit KKJ, BBK, $AuCl^3$ und P., bei 10000—20000 mit PW, PM, T., JJK, bei 1:4000 mit $PtCl^4$, bei 1000—2000 mit Rhodankalium, Bleiacetat, $HgCl^2$, KWJ, KCr.

v. Bunge sah, dass Canadin extra corpus rothe Blutkörperchen auflöst und Methaemoglobin entstehen lässt. Er wies nach, dass es zum kleineren Theil durch den Darm abgeschieden, zum grösseren Theil im Körper zersetzt werde, wobei Oxalsäure auftrete.

Auch über das unter Einfluss von Oxydation aus dem Hydrastin entstehende **Hydrastinin**, welches zu therap. Anwendung empfohlen wurde, mögen hier einige Worte gesagt sein.

---

[1]) Auch Vitali hat bei Menschen einen Uebergang in den Harn nachgewiesen.

[2]) „Ueber d. Alkaloide der Hydrastis canad." Diss. Rostock 1892.

[3]) Abs. in Violett bis 464. Bei den meisten anderen React. keine oder wenig charact. Spectra.

Nur aus den alkalisch gemachten Lösungen konnte v. Bunge es durch Petroläther, Aether und Chloroform ausschütteln.

Hydrastinin ist farblos, kryst., bei 116—117° schmelzend, in Alkohol, Aether, Chloroform leicht, in Wasser selbst in der Wärme schwer löslich. Seine Salze zeigen intensive Fluorescenz in Blau (1:400000).

Gegen SO^4H^2, Salpeter und Zinkchlorür, ebenso NO^3H, alkohol. Kalilauge und SO^4H^2 soll es wie Hydrastin reagiren. Fröhde's Reagens löst mit grüner Fluorescenz, beim Erhitzen violett, Vanadinschwefelsäure hell-, beim Erwärmen dunkelgrün (v. Bunge). Selenschwefelsäure löst gelb, dann wird die Mischung grün fluorescirend und beim Erwärmen kirschroth (v. Bunge).

In Lösungen 1:100000 bewirkte JJK und KQJ Niederschläge, in solchen 1:10000 $AuCl^3$, BBK, PM, bei 3000—6000 PW, T., KKJ, bei 1500 P., $PtCl^4$ bei 1:500, $HgCl^2$ 1:300, KCr 1:150, KJ 1:50, KWJ 1:40 (v. Bunge). Im Spectr. bei den meist. React. Absorpt. von Violett bis ca. 500.

Bei Thierversuchen beobachtete v. Bunge eine reichliche Abscheidung durch den Harn, ausserdem durch den Darm, die Leber und den Speichel.

§. **311. Oxyacanthin** kann man aus saurer Lösung *nicht* durch Petroläther und Benzol und nur schwer durch Chloroform, *leicht* aber durch Petroläther, Benzol, Chloroform aus ammoniakalisch gemachter ausschütteln[1]).

Die anfangs gelbe Lös. des Oxyacanthins in conc. Schwefelsäure färbt sich nach mehrstündigem Stehen weinroth, auf Zusatz von Salpeter braunroth, von Bichromat gelbgrün. Vanadinschwefelsäure färbt schmutzig violett, Fröhde's Reagens tief violett ($^1/_{20}$ Milligr.), später hellgrün. Chlorwasser löst blassgelb, Salzsäure und Chlorwasser gelblich, später röthlich werdend. Bromwasser giebt nur gelben Niederschlag. Unter den beim Hydrastin angegebenen Bedingungen fällen KQJ, KWJ, KKJ, JJK, T., P. $^1/_{100}$ Milligr.; PM, PW, $PtCl^4$, $AuCl^3$, $HgCl^2$, $K^2Cr^2O^7$, BBK $^1/_{50}$ Milligr.; Ferrocyankalium $^1/_{20}$ Milligr.

Bei *Thierversuchen* konnte Hirschhausen O. nur im Magendarmtractus und den Faeces nachweisen, nicht im Harn und den sog. zweiten Wegen.

Der Fäulniss widerstand in künstlichen Mischungen Oxyacanthin einige Wochen lang.

§. **312.** Auch in versch. Corydalis-Arten, namentlich der *Coridalis cava* findet sich Berberin, daneben aber auch eine Anzahl anderer Alkaloide, von denen namentlich das *Corydalin* in den letzten Jahren studirt ist.

Letzteres soll nach Dobbie und Laudes[2]) bei 134°, 5 schmelzende säulenförmige Kryst. bilden, in Alkohol und Aether lösl. sein und rechtsdrehend sein.

Unter den ausserdem in dieser Pflanze nachweisbaren Basen beobachtete Adermann[3]) eine, welche er in farblosen Krystallen erhielt, welche aber mit dem Hydroberberin die Eigenschaft theilt, bei der Oxydat. gelb zu werden und dann auch die Plugge'sche Berberinreaction zu geben.

Diese schmolz (im Luftbade) bei 112°, sie war opt. inactiv, leichtlösl. in Chlorof. und Benzol, lösl. in 100 Th. Alkohol von 96 %, 35 Th. abs. Aether, 320 Th. Petroläther. Sie liess sich aus alkal. Lös. durch Letzteren, durch Benzol und Chlorof. schon aus saurer Lös. ausschütteln. Charact. Farbenreactionen wurden nicht beobachtet. Ein anderes von Adermann aus derselben Pflanze isolirtes Alkaloid schmolz bei 163°; es war rechts-

---

[1]) Durch Aether und Essigäther lassen sich Berberin, Oxyacanthin und Hydrastin nicht ausschütteln.

[2]) Chem. Centrbl. Jg. 1892, I, p. 442 u. II, p. 220 und p. 481, vergl. ferner Freund und Josephy ib. II, p. 418. Annal. d. Ch. u. Ph. Jg. 1893, B. 277, p. 1 und p. 300.

[3]) „Beitr. z. Kenntn. d. Corydalis cava" Diss. Dorpat 1890.

drehend, schwerlöslich in Aether (338 Th.), Alkohol (150 Th.), Benzol (45 Th.), leichter lösl. in Chlorof. Es färbt sich mit SO^4H^2 gelblich, beim Erwärmen oder langem Stehen schön violett, mit Fröhde's Reagens und Vanadinschwefels. (Monohydr.), mit SO^4H^2 und KNO^3, SO^4H^2 und $K^2Cr^2O^7$ (länger violett bleibend wie beim Strychnin) und mit Selenschwefelsäure gleichfalls hellviolett. Mit Chlorwasser wird die Lös. schön kirschroth, mit *Jodjodkalium grün*. Diese Basis, welche wohl für den Nachweis der Corydalis besonders berücksichtigenswerth ist, halten Freund und Josephy für ident. mit ihrem *Bulbocapnin* (Schmelzp. 199°). Sie lässt sich aus sauren Lös. durch Chloroform, aus ammoniakalischen auch durch Benzol ausschütteln [1]). B. wirkt nach Mode giftig (Ch. Ctrbl. Jg. 1893, I, p. 895).

Sehr ähnlich ist dieses letztere Alkaloid dem *Fumarin* der Fumaria officinalis, welches aber opt. inactiv ist, sich in 78 Th. Benzol, 823 Th. Aether absol., 929 Th. Alkohol (99°) löst und die meisten React. mit dem vorigen theilt [2]). (Mit Vanadinschwefelsäure wird es smaragdgrün).

Aconitalkaloide: Aconitin, Nepalin, Lycaconitin, Myoctonin etc.

§. **313. Vorkommen.** *Aconitin* kann als der wesentliche Bestandtheil des *Aconitum Napellus L., A. variegatum L., A. Stoerkeanum Reich & Berg, A. sinense, A. Fischeri* u. A. bezeichnet werden, der in allen Theilen dieser Pflanzen angetroffen wird und namentlich den offic. herba und tubera Aconiti und deren Präparaten (Extractum und Tinctura Aconiti) zukommt. *Nepalin* findet sich in den sogen. Bishknollen von *Aconit. ferox; Lycaconitin* und *Myoctonin* sind im *Aconit. Lycoctonum* aufgefunden [3]). Im *Aconit. heterophyllum Wall.* hat man das ziemlich schwachwirkende *Atisin* dargethan. Ueberhaupt zeigen diese Alkaloide der Aconitarten in ihren chem. Eigenschaften und Wirkungen grosse Unterschiede. Ja selbst die Angaben über **Wirkungsweise,** Nachweisbarkeit, Reactionen des *Aconitins,* welche bisher veröffentlicht worden sind, weichen ausserordentlich von einander ab [4]) weil vielfach sehr unreine Präparate des Aconitins, ja mitunter nur Zersetzungsproducte desselben in den Handel gebracht wurden. Aconitin ist ein leichtzersetzliches Alkaloid, welches nach manchen Abscheidungsmethoden — namentlich wenn stärkere Mineralsäuren oder Basen in Anwendung kamen — nicht ohne chemische Umwandlung isolirt werden konnte, ja welches in schlecht getrockneten oder conservirten Theilen der Aconit-

---

[1]) In Betreff anderer Corydalisalkaloide verweise ich auf die schon citirten Arbeiten von Adermann, Freund und Josephy und Birsmann „Studien über Alk. d. Corydalis nobilis“. Diss. Dorpat 1892.

[2]) Vergl. Reichwald „Darst. und Eigensch. des Fumarins“. Diss. Dorpat 1888.

[3]) Die früher als Lycoctonin und Acolyctin beschriebenen Alkaloide scheinen im Ac. Lycoctonum nicht fertig gebildet vorzukommen. Das Acolyctin wurde für identisch mit dem *Napellin* erklärt.

[4]) Vergl. Plugge im Arch. f. path. Anatom. B. 87, p. 410 (1882) und Arch. f. Pharm. Jg. 1882, H. 1, Mandelin ib. Jg. 1885, p. 129 u. p. 161, Madsen und Buntzen Ph. Ztg. Jg. 1880, p. 786, Jürgens „Beitr. z. K. d. Alkaloide d. Acon. Napellus“. Diss. Dorpat 1885, Lezius „Ueber eine von Acon. sinense stammende Sturmhutknolle“ Diss. Dorpat 1890, Lubbe „Chem. pharm. Unters. d. Alkal. d. Kusa-uzu-Knollen“ Diss. Dorpat 1890.

pflanzen schon eine Zersetzung erfährt. Auch das ist zu berücksichtigen, dass wenigstens früher zeitweise in einigen Fabriken das Alkal. aus A. ferox oder aus Gemengen derselben mit Napellusknollen als Aconitin verkauft wurde, dass aber Aconitin und das Alkaloid des Aconit. ferox, welches wir jetzt Nepalin oder Pseudaconitin nennen, nicht identisch sind. Groves [1]) sprach die Ansicht aus, dass Nepalin auch in gew. Aconitknollen mit Atisin vorkomme, doch lies sich dies bisher nicht bestätigen. Wenn man aus Napellus-Knollen noch ein isomeres *β Akonitin* und die Alkaloide *Aconellin*, *Napellin* und *Pikroaconitin* (Benzoylaconin, Isoaconitin) abgeschieden, so scheinen alle viel schwächer als Aconitin zu wirken und die letzteren Zersetzungsproducte des Aconitins zu sein. Dunstan meint, dass Aconitin zunächst unter Austritt von Essigsäure Benzoylaconitin (Iso- und Pikroaconitin), dieses aber unter Abscheidung von Benzoesäure Aconin gebe. Beim Erhitzen bis zum Schmelzp. entsteht unter Abspaltung von Wasser nach Dunstan das nicht giftige *Pyroaconitin* (Wright spricht von so erhaltenem *Apoaconitin;* nach Freund und Beck soll letzteres nicht existiren).

§. **314. Wirkung.** Das *Aconitin* ist eines der giftigsten Alkaloide und es dürften schon 3 Milligr. ausreichen um einen Menschen zu tödten. Indem ich hinsichtlich der Wirkung auf die unten citirten Abhandlungen und die toxicol. Werke [2]) verweise, mache ich hier nur darauf aufmerksam, dass neben der *centralen* Wirkung — Reizung der motorischen Centra des Gehirns und Rückenmarkes, des Brech-, Respirations- und Bewegungscentrums des Darmes, dann Lähmung dieser Centra und Tod durch Erstickung, wobei die anfängliche Reizung der Hemmungsnerven im Herzen später unter Eintritt sog. Herzperistaltik in Lähmung umschlägt [3]) —, eine *locale* Reizwirkung selbst nach äusserlicher Anwendung seiner Lösung beobachtet wird. Auf die Zunge gebracht, verursacht A. lang andauernde Vertaubung, aber keinen bitteren Geschmack. Die Pupillen mit Aconitin (innerlich gereicht) Vergifteter hat man mitunter erweitert gesehen, doch tritt dann gegen den Tod hin wieder Verengerung ein.

Wenn auch von einer durch äusserliche Application von Aconitin

---

[1]) Pharm. Journ. and Trans. V. 5, p. 168 (V. 4, p. 293—1873).

[2]) Prager Vierteljahrsschr. f. pr. Heilkunde Bd. 11, II, p. 129. — Wochenbl. d. Wiener Aerzte. Jg. 1, Nr. 18. Arch. f. Anatomie und Physiologie. Jg. 1866, p. 255. — Siehe ferner: Weyland in Eckhard's Beitr. zur Anat. u. Phys. Bd. 5, p. 29, Boehm und Wartmann „Unters. über d. phys. Wirkung des deutschen Aconitins". Würzburg 1873 und die schon citirten Arbeiten Plugge's. Desgl. siehe Wagner „Beitr. zur Toxicologie des Aconitins und seiner Zersetzungsproducte". Diss. Dorpat 1887. — Ueber einige Vergiftungen an Menschen ist auch nachzulesen Ogier Ward's Mittheilung in Britisch med. journ. Jg. 1860 und Strecker in Edinb. med. journ. Jg. 1861. L'Hote und Vibert Annal. d. Hyg. publ. 1892, Cohn „Beitr. z. Wirkung des Aconitins" Diss. Berlin 1888, Steckhan „Beitr. z. Wirkung des Aconitins" Diss. Kiel 1891.

[3]) Vergl. Kobert „Intoxicat.", p. 655.

bewirkten Erweiterung der Pupillen die Rede war, so widerspricht das den Erfahrungen Pelikan's und Achscharumow's (vergl. auch §. 272). Sie könnte auf den localen Reiz zurückgeführt werden.

Adelheim hat eine Anzahl von Vergiftungsversuchen ausgeführt, sowohl mit käufl. Aconitin wie mit Nepalin. Er sah bei Katzen nach Einführung von *Aconitin* per os häufiger Erbrechen eintreten und konnte in den erbrochenen Massen das Aconitin darthun. Nach dem Tode fanden sich gastro-enteritische Erscheinungen. Der Darm war mit schleimigen Massen gefüllt. Im Inhalte des Magens und Darmes, auch in den Faeces, hat A. das Aconitin nachweisen können, aber auch Excretion durch den Harn beobachtet. Auch im Speichel ist Aconitin nachgewiesen. Der Aconitingehalt der Leber und Milz stand im Verhältniss zu ihrem Blutgehalte. In den Nieren und der Blase wurden ähnliche Veränderungen wie bei Cantharidinvergiftungen erkannt.

Bei den mit *Nepalin* [2]) vergifteten Thieren trat der Tod, ebenso wie bei den mit Aconitum ferox vergifteten, schon sehr schnell ein, so dass nur einmal das Gift bis zum Dickdarm vorgeschritten war. Jedenfalls ist auch für dieses Gift Uebergang in's Blut und (einmal) Anwesenheit in der Niere dargethan [3]).

§. **315. Abscheidung.** Will man *Aconitin aus Leichentheilen etc. isoliren*, so hat man einen Unterschied zu machen, je nachdem man das reine Alkaloid oder schlechtere Handelswaaren, die oft nur Zersetzungsproducte enthalten, berücksichtigen will. *Ersteres* lässt sich aus ammoniakalischer Lösung schon durch Petroläther, ausserdem auch durch Aether, Benzol, Chlorof. isoliren, letztere wird oft von Petroläther *nicht* aufgenommen, wohl aber von Benzol und Chloroform und geht selbst aus saurer Flüssigkeit in Aether und (reichlicher) Amylalkohol über. Petroläther entzieht den Auszügen der Aconitpflanzen und den Organen mittelst derselben vergifteter Thiere auch einen Stoff, welcher Schwefelsäure allmählig violett färbt, während er auf PM etc. nicht wirkt — wahrscheinlich ein Zersetzungsproduct des Aconitins. Ein ihm nahestehender Körper fand sich auch in einzelnen käufl. Aconitinen [4]). Jürgens ermittelte über die hier erwähnte Substanz, dass sie stickstofffrei, fast unlöslich in reinem, schwerlöslich in säurehaltigem Wasser, leicht löslich in Alkohol, fällbar aus letzterer Lösung durch viel Aether ist und dass sie sich beim Stehen ihrer Lösung in conc. Schwefelsäure schön

---

[1]) Ibid. Jahrg. 15, p. 22. — Die Existenz eines anderen, von ihm Napellin genannten Alkaloides hat Hübschmann später selbst widerrufen.

[2]) Böhm und Ewers (Arch. f. experm. Pathol. u. Pharm. Bd. 1, p. 385, 1873) u. Ewers („Ueber die phys. Wirkung des aus Aconit. ferox dargest. Aconitin", Diss. Dorpat 1873) beobachteten eine stark lokale Wirkung des Nepalins auf Schleimhäute und äussere Haut.

[3]) „Beitr. z. gerichtl. Chem.", p. 55 und Adelheim „Forens. chem. Unters. über d. wichtig. Aconitumarten etc." Dissert. Dorpat 1869.

[4]) Auch bei Verg. mit Theilen der Aconitpflanze wird man diese Subst. finden.

rothviolett, ebenso beim Erwärmen mit Phosphorsäure, und schön roth mit Zucker und Schwefelsäure färbt (kein charact. Spectr.). Mit PM giebt sie gelblichen Niederschlag, von dem schon Trapp beobachtete, dass er beim Stehen in der Flüssigkeit bald blau wird.

Reines Aconitin bleibt beim Verdunsten seiner Lösungen in Aether oder Petroläther krystall. zurück, es zeigt keine Farbenreactionen mit Schwefelsäure, Zuckerschwefelsäure, Phosphorsäure, es giebt aber in schwach essigsaurer Lösung noch bei $^1/_{200}$ Milligr. mit Jodkalium eine kryst. Verbindung, welche man am besten erhält, wenn man austrocknet und aus dem Rückstande den Ueberschuss des Jodkaliums durch einen Tropfen Wasser fortnimmt (tafelförmige Platten, in 224 Th. Wasser löslich). Vor Verwechselungen dieses Aconitins mit Conchinin schützen die Farbenreactionen des letzteren, der überaus scharfe Geschmack und die so sehr energischen Wirkungen des Aconitins, welche letztere durch Froschversuche leicht constatirt werden können. In concentrirteren Alkohollösungen reducirt Aconitin Silbernitrat.

Dieses krystallinische Aconitin, welches wir z. B. in dem von Duquesnel verkauften Präparate anwenden, wird durch Jodwasser, KQJ, Bromwasser bei Verdünnung 1:20000 gefällt oder getrübt, durch JJK, BBK, KWJ bei 1:10000, durch Goldchlorid, PM, PW bei 1:5000, durch P bei 1:4000, durch T, bei 1:2000. Sein Bromhydrat ist in 51 Th. Wasser löslich. Kaliumnitrit fällt bei 1:1000 (Lubbe). Der Niederschl. mit $AuCl^3$ wird krystallinisch.

Die Krystalle des Aconitins sind rhombisch frei von Krystallwasser, schmelzbar bei 183—184°. In salzsaurer Lösung wirkt A. linksdrehend. Aconitin bedarf bei ca. 20° 840 Th. Wasser, 37,4 Th. abs. Alkohol, 25 Th. Methylalkohol, 2850 Th. Petroläther, $1^1/_2$ Th. Chloroform, $5^1/_2$ Th. Benzol um gelöst zu werden, von abs. Aether waren ca. 64 Th. von käufl. bedeutend weniger erforderlich. *Wie Hartley nachgewiesen, zeigt Aconitin, dessen Lösungen für unser Auge farblos erscheinen, ein Absorpt. Spectrum im ultravioletten Theile, dessen photographische Darst. er im Phil. Trans. of the R. Soc., Vol. 176, p. 471 mittheilt.*

§. 316. **Pikroaconitin** entsteht nach Ehrenberg und Purfürst aus dem Aconitin unter Austritt von Benzoesäure[1]), nach Dunstan, wie gesagt, unter Abscheidung von Essigsäure, und unterscheidet sich von Ac., wie schon der Name angiebt, durch bitteren Geschmack. Es wirkt ca. 40—50 mal schwächer, ist amorph. *Napellin*, von welchem Ehrenberg und Purfürst annehmen, dass es aus Pikroaconitin durch weitere Abspaltung von Methylalkohol hervorgehe, wie es selbst unter Austritt von Essigsäure Aconin gebe, soll in Aether und Benzol schwer-, in Chloroform leichtlöslich sein.

Aconin, welches ebenso wie das Napellin sehr schwachwirkend ist, soll amorph, bei 132° schmelzend, in Aether unlösl., in Chlorof. schwer-, in Wasser leichtlöslich, rechtsdrehend (als Salz linksdrehend) sein. Es reduciert Gold- und Silbersalze sowie Fehling'sche Lösung (Dunstan und Passmore).

---

[1]) Ch. Ctrbl. Jg. 1892, II, p. 219 u. Umney ib. I, p. 632, Dunstan u. Passmore ib. p. 713, vgl. auch Dunstan u. Rice ib. Jg. 1891, I. p. 803. Dunstan Apoth.-Ztg. Jg. 1894, p. 244. Freund u. Dunstan in d. Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 1894, p. 433 u. p. 720. Richards u. Roger ib. p. 804. (Diese unterscheiden ein α u. β Aconitin, von denen letzteres 6 mal stärker wirken soll.)

Jeder, welcher sich mit der Literatur dieses Gegenstandes beschäftigt hat, weiss, wie ausserordentlich widersprechend die Angaben der einzelnen Autoren sind. Es will mir desshalb auch heute noch nicht gelingen, die Beobachtungen, welche man mit älteren *käufl. Aconitinen und dem Alkaloidgemenge, welches aus Aconitauszügen durch Benzol ausgeschüttelt wurde*, macht, auf eines oder einzelne dieser Alkaloide zurückzuführen. Ich kann desshalb für diesen Fall immer noch rathen, abgesehen von den physiol. Eigenschaften, auch auf die schon in §. 315 beschriebenen Farbenreactionen eines Nebenbestandtheiles zu achten. Es sind dies namentlich folgende:

1) Man erhält bei vorsichtigem Erwärmen mit 1—2 cc. officineller *Phosphorsäure violette* Färbung.

2) Concentrirte Schwefelsäure löst gelb, dann braun werdend, um durch Rothbraun, Hellrothbraun violettroth zu werden. Die violette Färbung tritt allmählig vom Rande aus ein, um so langsamer, je grösser die Menge. Auch Erwärmen des (deutschen) Aconitins mit conc. Schwefelsäure giebt die Violettfärbung nicht deutlicher. Bei einzelnen Proben, die aus Organen isolirt waren, erschien fast momentan schöne rothe Färbung, die länger oder kürzer anhielt, später braun und dann violett wurde.

3) Rothfärbung beobachtete Schneider beim Zusammenkommen von käufl. Aconitin mit Zucker und Schwefelsäure.

4) PM giebt sogleich einen Niederschlag, der anfangs gelb, dann grau und später bläulich ist. (Vergl. ferner § 301. 5.)

Bei der geringen Widerstandsfähigkeit des Aconitins und der übrigen Aconitalkaloide gegen verd. Mineralsäuren und Basen ist es rathsam, da, wo direct auf diese Alkaloide untersucht werden soll, das Object sogleich mit Alkohol unter Zusatz von wenig Weinsäure zu extrahiren und, wo nach Abdestilliren des Alkohols alkalische Lösungen auszuschütteln sind, durch Natr. bicarbon. die Alkalescenz zu bewirken.

§. **317.** Das **Nepalin** oder Pseudoaconitin ist nach Jürgens in Wasser, Alkohol, Benzol, Chloroform, Petroläther etc. leichter löslich wie Aconitin. Beim Verdunsten einiger dieser Lösungen bleibt es krystallinisch zurück. Die besten Krystallisationen erhält man, wenn man das Nepalin in Alkohol löst und Wasser bis zur Trübung zusetzt. Nach einigen Stunden scheiden sich dann beim ruhigen Stehen schöne Sphärokrystalle aus. Das Goldsalz konnte ebenso wie das des Aconitins kryst. erhalten werden und enthielt 19,44 Gold. Aus sauren Lösungen ging reines Nepalin nicht in Petroläther über (aber aus Organen der mit Nepalin vergifteten Thiere und aus den Knollen des Aconitum ferox konnte man eine Subst. ausschütteln, welche mit Phosphor- und Schwefelsäure Farbenreactionen giebt §. 225). Reines Nepalin lässt sich aus saurer Lösung auch durch Benzol nicht und nur spurweise durch Chloroform ausschütteln. Aus alkalischer geht es aber, wenn auch schwer, in Petroläther, leicht in Benzol und Chloroform über.

Wir begegnen also auch hier wieder ähnlichen Differenzen zwischen dem reinen und dem käufl., resp. aus Organen isolirten Alkaloid, wie beim Aconitin. Reines Nepalin giebt *keine* Farbenreactionen mit Schwefel- und Phosphorsäure, aber das käufl. Präparat und das aus Organen mit Nepalin vergifteter Thiere isolirte Alka-

loid verhält sich mit dem unter ähnlichen Verhältnissen gewonnenen Aconitinderivat ziemlich gleich.

Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure bei etwa 80° sahen wir die Röthung allmählig deutlicher als beim käufl. Aconitin eintreten, die *Reaction mit Schwefelsäure und Zucker trat nicht so ein* wie beim käufl. Aconitin. *Als ein wesentlicher Unterschied zwischen Nepalin und Aconitin ist das ungleiche Verhalten gegen rauch. Salpetersäure und alkohol. Kalilauge zu erwähnen. Auch reines Nepalin verhält sich hier dem Atropin ähnlich, während Aconitin keine Farbenreaction giebt* ($^1/_{50}$ Milligr.). Im Spectrum dieser violetten Mischung beobachtete Brasche ein breites Band von 566 bis 478 μ, welches er zur Unterscheidung von Atropin empfiehlt. Auch insofern liegt eine Verschiedenheit vor, als beim Nepalin der mit Salpetersäure bereitete Trockenrückstand stark nach Moschus riecht und die Violettfärbung am Besten dann giebt, wenn das Kali in *absol.* Alkohol gelöst wurde. (Vergl. §. 272).

Wurde Nepalin wie bei der Arnold'schen Probe auf Atropin behandelt, so gaben $^1/_{10}$ Milligr. noch schwache Rothfärbung (§. 272).

Jürgens erhielt durch Jod- und Bromwasser, KWJ, PW noch in Verdünnung 1:20000 Niederschläge oder Trübungen, durch PM und KQJ bei 1:10000, KKJ 1:8000, T 1:5000, Ferrocyankalium 1:100.

Aehnlich dem Aconitin giebt Nepalin mit Jodkalium eine schwerlösliche krystallin. Jodwasserstoffverbindung, deren nadelförmige, häufig zu Drusen vereinigte Krystalle noch mit $^1/_{100}$—$^1/_{50}$ Milligr. erhalten wurden.

§. **318.** **Lycaconitin** und **Myoctonin**, die beiden Alkaloide, welche ich in Gemeinschaft mit Spohn[1]) aus dem Aconit. Lycoctonum abgeschieden habe, wurden bisher nur amorph gewonnen. Sie unterscheiden sich durch ihr ungleiches Verhalten gegen alkoholfreien Aether von einander. In letzterem ist Lycaconitin leichter löslich als Myoctonin. Im Uebrigen zeigen beide Alkaloide fast genau dieselbe Wirkung auf Thiere und gleichen dieselben auch sonst einander in manchen Eigenthümlichkeiten.

Die **Wirkungen** beider Alkaloide haben Jacobowsky und Salmonowitz[2]) untersucht. Beide Gifte wirken dem Curare ähnlich. Dosen von $^1/_{30}$—$^1/_4$ Milligr. Lycaconitin und etwa $^1/_8$ Milligr. Myoctonin sind im Stande, bei Rana temporaria das charakteristische Krankheitsbild hervorzurufen.

Bei **Abscheidung** der beiden Alkaloide aus Theilen vergifteter Thiere etc. können folgende Gesichtspunkte benutzt werden. Lycaconitin und Myoctonin werden aus *sauren* Auszügen durch Petrol-

---

[1]) Pharm. Ztschr. f. Russl. Jg. 1884, N. 20—24.

[2]) Jacobowsky, „Beitr. z. Kenntn. der Alkaloide des Acon. Lycoc. I. Lycaconitin". Diss. Dorpat 1884. Salmonowitz, „Beitr. z. Kenntn. der Alkaloide des Acon. Lycoctonum II. Myoctonin". Diss. Dorpat 1885. Vergl. ferner: Einberg, „Beitr. z. Kenntniss des Myoctonins". Diss. Dorpat 1887, Dohrmann, „Beitr. z. Kenntn. d. Lycaconitins". Diss. Dorpat. 1888, van der Bellen, „Beitr. z. Kenntn. des Lycaconitins und Myoctonins". Diss. Dorpat 1890.

äther nicht, durch Benzol nur spurweise, durch Chloroform leichter ausgeschüttelt. Aus ammoniakalisch gemachter Lösung werden sie gleichfalls nicht durch Petroläther, wohl aber durch Benzol und Chloroform isolirt. Für die Praxis würde wohl die Gewinnung durch Benzol aus alkal. Lösung nach Reinigung der sauren durch Petroläther anzurathen sein.

Lycaconitin (zuvor entwässert) schmilzt bei 116,4°; in Petroläther ist es nur spurweise löslich; in Benzol, absol. Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform löst es sich fast in jedem Verhältniss; Aether nimmt 6,1 %, Wasser 0,75 % bei Zimmertemperatur auf. Lycaconitin ist rechtsdrehend, es reagirt alkalisch. Das Golddoppelsalz des L. enthält 20,13 % Gold.

Myoctonin schmilzt bei 143—144°; es löst sich in ca. 42 Th. Wasser, wird durch dasselbe aber (ebenso wie Lycaconitin) zersetzt. Gegen Petroläther, Schwefelkohlenstoff, abs. Alkohol verhält es sich dem Lycaconitin ähnlich. Von alkoholfreiem Aether wird es zu 1,25 % aufgenommen. Es ist gleichfalls rechtsdrehend und alkalisch reagirend. Das Golddoppelsalz des M. enthält 19,8—20,04 % Gold, ist aber unbeständig.

Die meisten *Farbenreactionen,* welche mit den beiden Alkaloiden beobachtet worden, sind nicht sehr charakteristisch und in praxi wenig werthvoll. Conc. Schwefelsäure löst rothbraun in's Röthliche spielend, Schwefelsäure und Zucker färben ebenso, Selenschwefelsäure bei schwachem Erwärmen rosa bis blassviolett, syrupdicke Phosphorsäure beim Erwärmen auf 80° schmutzig violett, Vanadinschwefelsäure (mit Bihydrat) nur theilweise violett, Fröhde's Reagens giebt keine charakt. Reaction, Schwefelsäure und Brom geben vorübergehend violette Färbung. Mischt man mit etwa 2 Th. Aepfelsäure und dann mit conc. Schwefelsäure, so wird Lycaconitin erst nach ca. ½ Stunde hellviolett oder kirschroth, Myoctonin auch dann kaum (Untersch. von Delphinoidin).

Behandlung mit rauchender Salpetersäure und alkohol. Kalilauge wie beim Atropin und Nepalin giebt beim Lycaconitin rothbraune, beim Myoctonin gelbe, dann röthliche Färbung (kein charact. Spectr.).

In Lösungen des Lycaconitins von 1:1250 bewirken KWJ, KQJ, KKJ, JJK, PM, $AuCl^3$, BBK, P Niederschläge oder Trübungen. PW, T., $PtCl^4$ bewirken erst in conc. Lösungen Präcipitate. Ziemlich ähnlich ist die Empfindlichkeit des Myoctonins gegen die Gruppenreagentien.

Bei Darreichung per os wird (von Katzen) *Lycaconitin* nur unvollständig durch den Magen resorbirt, das in's Blut gelangende theilweise durch den Harn, theilweise durch den Darm ausgeschieden. Die länger im Körper verweilenden Antheile des Alkaloides scheinen zersetzt und wirkungslos zu werden. Auch nach Subcutananwendung wird ein Theil des Giftes rasch durch Niere und Darm abgeschieden. Die Darmschleimhäute werden durch Lycaconitin nicht wie durch Aconitin local afficirt. *Myoctonin* verhält sich sehr ähnlich. Nach Einführung der Gifte in den Körper sind sie in allen Organen, mit Ausnahme von Hirn und Rückenmark, aufgefunden, reichlich im Magen, Dünndarm, Blut, Leber, Galle, Urin.

Der *Fäulniss* leisten sie in Leichentheilen einige Wochen Widerstand.

Vom **Lycoctonin**, welches ein unter Einfluss von alkal. Agentien entstehendes Zersetzungsproduct des Lycacon. und Myoct. ist, erhielt Flückiger mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Chromsäure und Schwefelsäure keine Färbungen. Flückiger sah, dass das geschmolzene Alkaloid (98,8°) beim Erkalten amorph, aber durch Dämpfe heissen Wassers sofort wieder in

Krystallbüschel umgelagert werde. Er bezeichnet es weiter als in Chloroform leicht löslich, in Petroläther beim Erwärmen löslich. 1 Th. verlangt 250 Th. Wasser von 17°. Flückiger sagt ferner, $HgCl^2$, Kaliumplatincyanür, $PtCl^4$, Kaliumsilbercyanid, PM (Alkaloidlösungen — Solutionen der Salze werden gefällt), Jodkalium und Bromkalium fällten nicht, wohl aber Bromquecksilber, KKJ, KWJ, KQJ, JJK, BBK, Bromwasser; Kaliumquecksilberbromid fälle in 1:600 Lösung nach einigen Tagen krystallinisch.

Ich füge hinzu, dass es bei 110° trocken erhitzt, intensiv roth wird und dass wir es in 4 Th. absol. Alkohol, 58,4 Th. Aether, 64,5 Th. Benzol, ca. 3 Th. Chloroform löslich, und rechtsdrehend fanden.

Durch Einwirkung heissen Wassers unter Druck erhielten wir aus Lycaconitin und Myoctonin das in saurer Lösung stark fluorescirende Lycaconin, welches in dieser Lösung durch Chlorwasser roth bis violettroth sich färbt.

Lycoctonin und Lycaconin wirken bei Fröschen den Muttersubstanzen ähnlich, aber schwächer: letzteres gilt namentlich von Lycoctonin.

In **Aconitum septentrionale** hat Rosendahl zwei (vielleicht drei) von den bez. Lycoctonum- und Napellusalkaloiden verschiedene Basen aufgefunden [1]). Von diesen ist das *Lappakonitin* in hexagon. Prismen krystallisirend, bei 205° schmelzend, in 126 Th. Alkohol, 330 Th. Aether und 1472 Th. Wasser löslich, in Lösung roth fluorescirend. Mit Vanadinschwefelsäure färbt es sich gelbroth, dann smaragdgrün. Es ist ein Krampfgift.

Das zweite, von Rosendahl *Septentrionalin* genannte Alkaloid, wirkt anaesthesirend. Es schmilzt bei 129°, ist leichtlösl. in Alkohol und Aether und lösl. in 58 Th. Wasser. In frischbereiteter Furfurolschwefelsäure löst es sich himbeerroth.

Die dritte als *Cycoctonin* bezeichnete Base wurde nur amorph, bei 137° schmelzend, leichtlösl. in Alkohol, lösl. in 23 Th. Wasser und 1373 Th. Aether erhalten. Von conc. SO^4H^2 wird sie rothbraun, nach Einw. von conc. NHO^3 durch alkoh. Kalilösung blutroth gefärbt. Auch dieses Alkaloid bewirkt bei Thieren Krämpfe etc.

Die Delphiniumalkaloide: Delphinioidin, Delphinin, Staphisagrin.

§. **319.** In den **Stephanskörnern** (Delphinium Staphisagria) hatte man früher zwei verschiedene Alkaloide, das in Aether lösliche sog. Delphinin und das darin unlösliche sog. Staphisagrin aufgefunden. Versuche, welche ich mit Marquis und Stojanoff [2]) ausgeführt habe, lieferten den Beweis, dass die in Aether lösliche Alkaloidmasse noch ein Gemenge darstellt, welches in das schön krystallisirende *Delphinin*, das kryst. *Delphisin* und das amorphe *Delphinioidin* zerlegt werden konnte. Die beiden erstgenannten scheinen qualitativ ziemlich gleich zu wirken und in ihren physiol. Reactionen Aehnlichkeit mit dem Aconitin zu besitzen, so aber, dass Delphinin demselben am nächsten kommt (spastische Mydriasis konnte von Kobert nicht beobachtet werden). Delphinioidin wirkt weit schwächer, hat aber recht characteristische chem. Reactionen und eignet sich deshalb am Besten zum Nachweis der Staphisagria-Vergiftungen. Was man früher *Staphisagrin* nannte, hält Stojanoff

---

[1]) „Farmakol. Undersökn. betr. Aconitum septentrionale“ af H. V. Rosendahl. Stockholm 1893.

[2]) Ueber die Alkaloide des Delphinium Staphisagria. Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmacol. Jg. 7, p. 55 und Ph. Ztschr. f. Russl. Jg. 1877 und Kara-Stojanoff „Ueber die Alk. des Delph. Staphisagr. Diss. Dorpat 1889.

noch für ein Gemenge von — vielleicht — 4 Alkaloiden, welche sich in ihrer Wirkung weit vom Aconitin entfernen und eher an die Lycoctonumbasen erinnern. Einige Vergiftungen mit Staphisagria sind beobachtet [1]).

Von den *Eigenschaften* dieser Alkaloide möge hier Folgendes erwähnt werden. *Delphinin* scheidet sich aus Aether oft in schön tafelförmigen oder prismatischen Krystallen des rhomb. Syst. aus, die bei 191, 8° schmelzen. Es löst sich in 1594 Th. Wasser, 44 Th. abs. Alkohol, 47 Th. Aether, in 20 Th. Benzol, 640 Th. Petroläther und leicht in Chloroform. In Alkohollösung reagirt es alkalisch; letztere bewirkt auf der Zunge Gefühl von Vertaubung. Mit Schwefelsäure, Fröhde's Reagens, Schwefelsäure und Zucker, resp. Brom oder Salpetersäure giebt es keine auffallenden Farbenreactionen, mit den meisten Gruppenreagentien giebt Delphinin bei starker Verdünnung Niederschläge, so mit P., KQJ, KKJ, KWJ, PM, $AuCl^3$ bei 1 : 5000, mit BBK, T., $PtCl^4$ bei dieser Verd. noch nicht. PW, JJK fällen noch bei 1 : 25000. Mit Chlorjod wird D. ebenso wie Aconitin gefällt. Alkoh. Lös. von Delphinin reducirt ammoniak. Silberlösung, nicht aber $PtCl^4$ und $AuCl^3$.

Delphisin kryst. gleichfalls rhombisch, meistens in büschelförmig gruppirten Nadeln. Es schmilzt bei 189°, 2, löst sich in 75 Th. Benzol, 665 Th. Petroläther, 71 Th. Aether, 370 Th. abs. Alkohol und sehr leicht in Chloroform. Es schmeckt bitter, kratzend. Auch dieses Alkaloid gab keine Farbenreactionen, es verhielt sich gegen Silberlösung wie Delphinin und wurde durch $PtCl^4$, BBK, P., JJK, PW, KWJ, T., $AuCl^3$ aus Lösungen 1 : 10000, durch KKJ und KQJ bei 1 : 25—30000 gefällt (Stojanoff).

Delphinioidin löst sich in 6475 Th. Wasser, 37 Th. alkoholfreien Aethers, fast in jedem Verhältniss in absol. Alkohol und in Chloroform. Es schmilzt bei 152° und ist wie auch Delphinin optisch inactiv. Es reagirt gleichfalls alkalisch und schmeckt bitter.

1) In conc. Schwefelsäure löst Delphinioidin sich dunkelbraun, später rothbraun, mit Fluorescenz in Grün, in Fröhde's Reagens blutroth bis tief kirschroth.

2) Mischt man Delphinioidin mit einem Tropfen conc. Zuckersyrup und darauf mit Schwefelsäure, so zeigt sich braune und dann *tief grüne* Färbung, mischt man das Alkaloid mit 2 Theilen Aepfelsäure und dann mit conc. Schwefelsäure, so tritt orange, dann rosa, violette und blauviolette Färbung mit Fluoresc. in Grün ein.

3) Giebt man zur Schwefelsäurelösung etwas Brom, so tritt schön violettrothe Färbung ein.

4) Gegen conc. Phosphorsäure reagirt D. wie gegen SO^4H^2.

Vom Spectrum dieser Reactionen sagt Brasche, dass in der Mischung mit SO^4H^2 nur eine schwache Absorpt. des violetten Theiles und ein Schatten etwa bei 548 μ bemerkt werde. In der Mischung mit Fröhde's Reag. sah er ein Band von 548—528 μ und einen Schatten bis 440. Ebenso war es bei der Mischung mit Aepfelsäure, bei der auch ein Schatten bei 478 μ und eine Absorpt. des violetten Endes wahrgenommen wurde. Diese sah Br. auch neben einem Band von 478—464 μ in der Phosphorsäure-Mischung. Wenig charakt. war ein schmales Band im Spectrum der Zuckermischung von 490—473 μ.

Schon in §. 230 war die Rede von einem *Ptomain*, welches dem käufl. Delphinin, d. h. diesem Delphinioidin, ähnlich reagiren soll. Dies bezieht

---

[1]) Vergl. z. B. Ztschr. d. allgem. Oesterreich. Apoth.-Ver. Jg. 7, p. 195 und Union pharm. Jg. 1881, p. 710.

sich namentlich auf die Reaction mit SO^4H^2 und PO^4H^2, bei dem aber doch noch untersucht werden muss, ob wirklich die starke Fluorescenz in Grün und ein ähnliches Spectrum wahrgenommen wird. Die Reaction mit SO^4H^2 und Brom, die mit Fröhde's Reag. soll das Leichendelphinin nicht geben, wie es auch durch $PtCl^4$ und Gold-Natriumthiosulfat nicht gefällt wird. Auch die physiol. Wirkungen des Delphinins und Delphinioidins soll es nicht besitzen.

Auch das Delphiniodin wird bei Behandlung mit den gewöhnlichen Alkaloid-Fällungsmitteln schon bei grosser Verdünnung präcipitirt.

Die als *Staphisagrin* bezeichneten Basen wurden bisher *nur* amorph erhalten. Sie sind opt. inactiv.

Ein Theil von ihnen lässt sich durch Benzol, ein anderer durch Chloroform ausschütteln. In Bezug auf sie verweise ich auf die früher citirte Dissertation Stojanoff's. Die Farbenreactionen dieser Basen stimmen ziemlich mit denen des Delphinioidins.

Alle Delphinium-Alkaloide zeigen eine ziemlich geringe Widerstandsfähigkeit gegen Mineralsäuren und Basen incl. Ammoniak. Will man direct auf diese Alkaloide untersuchen, so ist es rathsam, das *Object mit weinsäurehaltigem Alkohol zu extrahiren* und wie beim Aconitin zu verfahren (§. 316). Bei den *Ausschüttelungen* mit den drei von mir vorzugsweise benutzten Lösungsmitteln zeigen *Delphinioidin* und *Staphisagrin* ein ziemlich gleiches Verhalten. Sie gehen aus saurer Lösung nicht in Petroläther und Benzol, spurweise in Chloroform, aus alkalischer kaum spurweise in Petroläther, leicht in Benzol und in Chloroform über. Das krystallinische *Delphinin* gleicht insofern dem krystallinischen Aconitin, als es aus *saurer* Lösung durch keines der 3 Solventien in namhafter Menge aufgenommen wird, wohl aber aus *alkalischer* Lösung durch *Petroläther*, Benzol und Chloroform.

Ueber das Alkaloid des *Delphinium Consolida* hat E. Masing Mittheilungen gemacht[1]), über die Wirkung der Blüthe von *Delphinium Ajacis* vergl. Benvenuti[2]).

Die Veratreenalkaloide: Veratrin, Sabadillin, Sabatrin, Veratroidin, Jervin etc.

§. **320. Vorkommen.** *Veratrin*[3]) ist der wirksame Bestandtheil der *Sabadillsamen* (von Sabadilla officinalis Brandt). Es wird in diesen durch eine Anzahl weniger stark oder nicht wirkender Alkaloide wie *Sabadillin, Sabatrin, Sabadin, Sabadinin* begleitet, auf welche wir hier namentlich desshalb Rücksicht nehmen müssen, weil sie einzelne chem. React. des Veratrins theilen. In den Wurzelstöcken von *Veratrum album, Lobelianum, viride etc.*, in denen man früher Veratrin annahm, kommt es ebensowenig wie in Colchicum autumnale vor. In ersteren findet sich aber das dem Veratrin ähnliche *Veratroidin* neben *Jervin* u. a. Alkaloiden, von denen weiter unten gesprochen werden soll.

---

[1]) Ph. Ztschr. f. Russl. Jg. 22, p. 33 (1883).

[2]) Giorn. Ital. dell. m. ven. Arch. d. Pharm. Jg. 1883, p. 472.

[3]) Es handelt sich um das Alkal., welches als „krystallinisches Veratrin" oder Cevadin besprochen wird. Wenn im käufl. Präparate versch. Isomere desselben angenommen werden, so macht das nicht viel aus, da sie in den Wirkungen und Reactionen ziemlich übereinstimmen. Eines derselben „*Veratridin*" ist in Wasser löslich.

Ueber die **Wirkung** des Veratrins ist zu sagen, dass es sich in einem starken Reiz auf Magen und Darm äussert, in Folge dessen Erbrechen, mildere und heftigere Entzündungserscheinungen eintreten. Bei Thieren hat man letztere bei grossen Gaben bis zu vollständiger Gastroentritis vorschreiten sehen. Wie schon die anfangs eintretende Vermehrung und die später folgende Verlangsamung des Herzschlages andeutet, combiniren sich mit jenen localen Affectionen auch solche, welche für einen Uebergang des Giftes in das Blut, für eine Wirk. auf das Centralnervensystem sprechen — Krämpfe, Verminderung des Blutdrucks etc. [1] —. Bei Vergiftungsversuchen mit Katzen, die G. P. Masing angestellt, konnte nach dem Tode leicht Veratrin im Blute nachgewiesen werden. Es wird schnell durch den Harn wieder aus dem Körper entfernt. Für eine besondere Neigung der Leber, Milz, des Pancreas, des Hirns, der Nieren etc. von dem Gifte zurückzuhalten, konnten keine Anzeichen gewonnen werden. In den Faeces haben wir es nicht nachweisen können. Bei Vergiftungen mit tödtlichem Ausgange wird man wohl meistens noch einen Theil des Giftes im Magen oder oberen Theile des Darmes auffinden, darf aber auch das Blut nicht ausser Acht lassen. Da bei Vergiftungen mit Veratrin meist bald Erbrechen eintritt, so ist auch der Fall im Auge zu behalten, dass ein Theil des Giftes mit dem Erbrochenen wieder den Körper verlassen habe. Die vorliegenden Sectionsberichte sprechen häufig von einer beobachteten Hyperämie des Hirnes und der Hirnhäute, der Lungen und Nieren, welche Kobert für gegenstandslos hält. Bei *äusserlicher* Anwendung bewirkt das Veratrin Prickeln, stechenden Schmerz und Kältegefühl. Die geringsten Mengen von Staub dieses Alkaloides verursachen, wenn sie auf die Nasenschleimhaut gelangen, Schmerz und heftiges Niesen. Auf die Conjunctiva des Auges gebracht, äussert das Veratrin ebenfalls seine local reizende Wirkung im hohen Grade, doch prävaliren hier die Entzündungserscheinungen an der direct betroffenen Stelle. Es zeigt sich dabei allerdings mitunter Dilatation der Pupille, aber auch umgekehrt Myose.

§. **321.** Die **Abscheidung** des Veratrins gelingt nach den Methoden mittelst Petroläther, Chloroform, Amylalkohol oder Benzol (alkal. Lösung). Aber ein Theil des Alkaloides wird bereits der sauren wässrigen Lösung durch Benzol, namentlich aber Chloroform entzogen. Beim Verdunsten der Lösung in Petroläther, Benzol oder Chloroform bleibt das Alkaloid amorph zurück.

---

[1] Ueber die physiologische Wirkung des Veratrins, namentlich seine Bedeutung als Muskelgift ist nachzulesen Guttmann's Mittheilung im Arch. f. Anat. u. Phys 1886, p. 495. Vergl. ferner: Pégaitaz im Arch. f. klin. Med. Bd. 6, p. 156: Böhm „Studien über Herzgifte“. Würzburg 1871, Fick und Böhm „Ueber die Wirkung des Veratrins auf die Muskelfaser“. Vergl. auch: Ber. d. d. ch. Ges. Jg. 1887. Ref. p. 797, Lissauer Arch. f. exp. Path. Jg. 1887, p. 36 (Lit. Nachw.), Overend ib. Jg. 1890, p. 1, Marfori Arch. de biol. (ital) Jg. 1891, p. 267, Friedrich „Beitr. z. Kenntn. d. Veratrins“ Diss. Kiel 1891.

Zur **Erkennung** des Veratrins kann namentlich auf folgende Eigenschaften Rücksicht genommen werden.

Es ist weiss, aus Weingeist krystallisirt es in farblosen Prismen, die an der Luft verwittern. Bei 205° schmilzt es, bei höherer Temperatur sublimirt es theilweise krystallinisch. Es ist leicht löslich in Weingeist und Chloroform, etwas schwerer löslich in Benzol, Amylalkohol und in Aether, noch schwerer in Petroläther. Verdünnte Säuren lösen leicht zu schwer krystallisirbaren Salzen. Aus der sauren Lösung wird es durch Kali, Natron, Ammoniak und Alkalicarbonate präcipitirt. Der Niederschlag ist im Ueberschusse von Kali löslich; kalte Ammoniakflüssigkeit nimmt kleinere Mengen auf, die sich beim Erhitzen zum Theil wieder abscheiden. Saure kohlensaure Alkalien fällen in der Kälte nicht, in der Hitze theilweise.

Reactionen:

1) Veratrin löst sich in conc. Schwefelsäure anfangs gelb, bald orange, kirsch- und carmoisinroth werdend (0,00017 Grm.). Giebt man zu der gelben Mischung etwas Bromwasser, so tritt sofort die rothe Färbung ein. Erdmann's Reag., Fröhde's Reag., Vanadinschwefelsäure wirken ziemlich ähnlich der reinen Schwefelsäure. (Siehe auch Anm. zu §. 333.) Einer Verwechselung mit Salicin, Populin, Colocynthin und Syringin ist durch deren Reaction gegen Fröhde's Reagens, gegen Oxydationsmittel und durch die Salzsäurereaction des Veratrins vorgebeugt.

2) *Wird Veratrin einige Zeit lang mit concentrirter wässriger Salzsäure 1—2 Minuten gekocht, so wird diese prachtvoll roth* (00017 Grm.).

Die Salzsäurereaction ist, falls das Alkaloid nicht ganz rein abgeschieden sein sollte, länger erkennbar als die der Schwefelsäure.

Strychnin, Caffein und Chinin stören weder die Salzsäure- noch die Schwefelsäurereaction. Man kann die rothe Veratrinlösung in HCl wochenlang aufbewahren, ohne dass sie ihre Farbe verliert. Beim *Syringin* wird zwar auch beobachtet, dass es sich mit concentrirter Salzsäure roth oder blau färbt [1]), doch tritt die Färbung schon in der Kälte ein und schwindet beim Erwärmen. Beim *Sanguinarin* ist es ähnlich. Auch die intensive Färbung, welche *Rhoeadin* mit Salzsäure annimmt, tritt schon in der Kälte (schnell) ein.

3) Eine sehr beachtenswerthe Reaction hat Weppen mitgetheilt. Gemenge von ca. $^1/_{10}$ Milligr. Veratrin mit 2 bis 4 Gewth. Zucker werden, wenn sie mit wenig conc. Schwefelsäure durchfeuchtet werden, anfangs gelb, nach einiger Zeit dunkelgrün, später schön blau, zuletzt missfarben violett. Dem Veratrin gleich verhält sich Jervin, nicht aber Sabadillin, Sabatrin und Veratroidin.

4) Mylius hat nach dem Vorgange v. Udransky's bei dieser Reaction Zucker durch Furfurol ersetzt und Brasche empfiehlt dabei so zu verfahren, dass zuerst das Alkaloid in ca. 1 cc. SO^4H^2 gelöst und die gelbe Mischung gleich mit einem Tropfen Furfurol-

---

[1]) Löst man kalt, so sieht man meistens bald Blaufärbung, die in den nächsten Stunden an Intensität zunimmt.

wasser (2 Tropfen Furfurol auf 1 cc. Wasser) versetzt wird. Man erhält zuerst dunkelgrüne, dann dunkelblauviolette Färbung.

5) Führt man die Vitali'sche React. aus (§. 274. 1), so färbt sich **Veratrin ähnlich dem Atropin.**

Spectroskopisch beobachtete Brasche bei der React. mit SO^4H^2 und etwa 0,0003 Grm. Veratrin in der *gelben* Misch. ein Band von 478—464 μ und einen schwachen Streifen auf 435 μ. Wird die Fl. orange, so vereinigen sich beide zu einem Band, wird sie röthlich, zo zeigt sich wieder das ersterwähnte Band und eine Absorpt. in Grün etwa bei 569. Letztere nimmt zu mit der Rothfärbung und dann sieht man neben dem Band von 478—464 ein anderes von 576—509 μ mit einem Max. bei 568. Bei weniger oder mehr Veratr. treten abweichende Bilder auf. — In der Salzsäuremischung sah B. gleichfalls, je nachdem die Rothfärbung vorgeschritten war, verschiedene Bilder, wegen welcher das Original einzusehen ist. War die Rothfärbung recht deutlich, so wurden 2 Bänder von resp. 565—512 und 483—470 und Absorpt. in Violett bis 418 beobachtet, endlich, wo sie ad Max. vorgeschritten, ein breites Band von 570—460 und letztere Absorpt. in Violett. Für die Weppen'sche Reaction beschreibt er ein sonst selten beobachtetes Band in Roth von 642—622 μ, schwache Absorpt. von 586—570 μ und ein breiteres Band von 487—460 μ. Bei der Furfurolreaction giebt die dunkelgrüne Misch. gleichfalls das Band von 642—622 und bei 578 u. 478 Schatten, scharf abgegrenzt findet sich Violett bis 435 μ. Ist dunkelblaue Färbung eingetreten, so wird der Schatten bei 578 intensiver, der bei 478 schwächer. Uebrigens hüte man sich hier und in anderen Fällen bei Furfurolreactionen vor Irrthümern — Furfurol und SO^4H^2 allein können Absorpt. Spectra liefern.

Die **Empfindlichkeit gegen andere Reagentien** stellte sich folgendermassen heraus.

Je 0,1 Milligr. in 0,5 cc. schwefelsäurehaltigen Wassers gelöst (1 : 5000), gaben mit JJK, PM, KQJ, T deutliche Trübung. Durch PW, KWJ, KKJ wurden sie schwach und durch $AuCl^3$ nicht getrübt.

0,5 Milligr. in 0,5 cc. schwefelsäurehaltigem Wasser (1 : 1000) gaben mit $AuCl^3$ und mit P. deutlichen, mit $PtCl^4$ sehr geringen Niederschlag.

1 Milligr. in 0,5 cc. gelöst (1 : 500) wurde durch Kaliumbichromat deutlich, durch Rhodankalium und durch Jodkalium schwach, durch $HgCl^2$ kaum erkennbar getrübt. Ueberchlorsaures Kali, ebenso rothes Blutlaugensalz geben selbst in ziemlich concentrirten Lösungen keinen krystallinisch werdenden Niederschlag. Nitroprussidnatrium verursacht geringe Trübung.

§. **322.** Nach unserer Abscheidungsmethode würde Veratrin durch Petroleumäther gemeinsam mit *Strychnin*, *Brucin*, *Chinin* und *Emetin*, *Aconitin*, *Nepalin* gewonnen. Einer **Verwechselung**, wo es sich um qualitativen Nachweis handelt, ist durch das Verhalten des Veratrins gegen Salzsäure vorgebeugt. Eine Trennung von *Strychnin* und *Brucin* kann mit Hülfe der leichtern Löslichkeit des Veratrins in absolutem Aether versucht werden. *Chinin* würde wenigstens aus concentrirteren Lösungen durch saures kohlensaures Natron (in der Kälte) präcipitirt werden. Vgl. §. 258.

Schon erst ist davon die Rede gewesen, dass in den Sabadillsamen[1])

---

[1]) „Beitr. z. gerichtl. Chem., p. 85 u. Weigelin, „Unters. über die Alkaloide d. Sabadillsamens". Diss. Dorpat 1871. Siehe ferner Bosetti

auch die Alkaloide *Sabadillin*, *Sabatrin*, *Sabadin* und *Sabadinin* vorkommen, wir haben um so mehr Veranlassung, auf diese Stoffe einzugehen, als sie durch dieselben Methoden wie das Veratrin isolirt werden und — dies gilt besonders von den beiden erstgenannten — in den charakteristischen Reactionen gegen Schwefel- und Salzsäure so vollständig mit dem Veratrin übereinstimmen, dass man selbst spectroskopisch keine Unterschiede nachweisen kann. (Vergl. §. 321.) *Im physiologischen Verhalten weichen sie so bedeutend vom Veratrin ab, dass sie kaum als Gifte bezeichnet werden können.*

Das Hauptgewicht muss demnach, wo man glaubt Veratrin gefunden zu haben, wiederum auf die physiologische Reaction gelegt werden.

Reines *Veratrin* in essigsaurer Lösung 4 : 1000 wirkt, bei einem grossen Frosche (rana temporaria) noch sehr energisch, wenn es in der Dosis von 0,0004 Grm. angewendet wird. Es treten sehr schnell Brechbewegungen ein, die Herzbewegungen verlangsamen sich, während vor subcutaner Anwendung obiger Menge der Herzschlag = 60 pr. Minute war, wurde derselbe nach 10 Min. 32 und nach 90 Min. 8 beobachtet, worauf er ganz unregelmässig wurde, zeitweise völlig sistirte. Tetanus stellte sich bei Fröschen erst nach grösseren Dosen ein. Bei einem mittelgrossen Frosche wurden nach 0,002 Grm. (0,5 cc. Lösung) fast sogleich Brechbewegungen, nach 15 ^{m} exquisite Streckkrämpfe, nach 1 ^{h} der Tod beobachtet.

Vom *Sabatrin* bewirkten bei einem mittelgrossen Frosche 0,0006 Grm. (0,15 cc. Lösung) nur anfänglich eine schwache Steigerung der Herzfrequenz, sonst durchaus keine Störung. Als einem mittelgrossen Frosche 0,1 Grm. trocknen Sabatrins unter die Haut gebracht wurde, trat zwar allmählig Lähmung der Extremitäten und am anderen Tage der Tod ein, es wurde aber durchaus nichts von den charakteristischen Symptomen einer Veratrinvergiftung bemerkt. Genau wie das Sabatrin wirkte *Sabadillin*. Das Sabatrin und Sabadillin theilen auch die *chemischen Reactionen* des Veratrins gegen KQJ, KKJ, KWJ, JJK, $AuCl^3$, PM, PW T. Sie werden wie dieses selbst aus concentrirteren Lösungen durch Kaliumeisencyanür, Eisenchlorid, Natriumirridiumchlorid und Bromwasser nicht gefällt. Aber sie werden — abweichend vom Veratrin — in Lösungen 1 : 150 auch durch Kaliumbichromat, Rhodankalium, Ferridcyankalium, Natriumphosphat, Palladiumchlorür, P., Kaliumirridiumsesquichlorid, $HgCl^2$, $PtCl^4$ und Jodkalium nicht präcipitirt. Leider aber ist zu bemerken, dass das in Wasser leicht lösliche *Veratridin* physiologisch mit Veratrin gleichwirkend ist, aber dessen Niederschläge mit den genannten Reagentien weit leichter löslich sind, als die des gewöhnlichen Veratrins. Zur Unterscheidung liesse sich erstens das verschiedene Verhalten des Veratrins einer- sowie das des Sabatrins und Sabadillins andererseits gegen Chlorwasser verwerthen. Veratrin löst sich in diesem Reagens gelblich und seine Solution wird durch Ammoniak rein goldgelb. Die beiden anderen Alkaloide färben sich mit Chlorwasser nicht und ebensowenig in dieser Lösung mit Ammoniak. Brauchbarer noch scheint mir zweitens das ungleiche Verhalten der drei Alkaloide gegen Schwefelsäure und Zucker zu sein. Versuche mit dem Sabadillin und Sabatrin ergaben, dass bei diesen zunächst *braune* Mischung entstehe, welche nicht in Grün und Blau, *sondern durch Roth in Rothviolett* überging.

Auch mit Furfurolwasser und SO^4H^2 reagirt Sabadillin und Sabatrin etwas anders als Veratrin. Brasche beobachtete, wenn er die React. wie beim Veratrin ausführte, anfangs *keine* grüne, sondern grüngraue, dann blaugraue und endlich blaue Färbung. Das Spectrum ist hier ähnlich wie beim Veratrin, aber das Band von 642—622 ist weniger deutlich, ebenso sieht man die Absorpt. bei 409—470 und 570, während aber letztere beim Veratrin im Verlauf der React. an Intensität gewinnt, nimmt sie hier ab,

---

im Arch. f. Pharm. Jg. 1883, p. 81 u. Schmidt und Köppen in d. Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 1876, p. 1115.

während das Band bei 409—470 stärker hervortritt. Die Spectra der HCl-Mischung sind denen des Veratrins ähnlich, in der SO^4H^2-Mischung ist das erste Band der gelben Flüssigkeit mehr nach Roth gerückt (496—478 μ) und es bleiben später auch die Bänder 576—556 und 496—478 länger erhalten. Vergl. auch §. 251.

In Lösungen des Sabatrins und Sabadillins in salzsäurehaltigem Wasser von der Concentration 1 : 150 bewirkten Ammoniak und Ammoniumcarbonat weder in der Wärme noch in der Kälte einen Niederschlag. Kalihydrat und Kaliumcarbonat gaben in der Kälte in den Lösungen beider Alkaloide keinen, beim Kochen nur in der des Sabatrins Trübungen, die auf weiteren Zusatz von Kalihydrat oder Kaliumcarbonat wieder verschwanden. Saures Kalium- oder Natriumcarbonat fällten weder in der Kälte noch in der Wärme die Lösungen des Sabatrins und Sabadillins.

Ueber die Löslichkeitsverhältnisse der beiden Alkaloide wurde beobachtet, dass sie in Alkohol leicht löslich sind. In kaltem Wasser löst sich von gewöhnlichem Sabadillin 1 : 150, von Sabatrin 1 : 40.

In Aether ist das Sabatrin gleichfalls am leichtesten löslich, dann folgt Veratrin und endlich Sabadillin, von welchem nur Spuren in genanntes Lösungsmittel überwandern.

Sehr schön krystallisirt erhält man das Sabadillin aus seiner heissbereiteten Benzollösung in tafelförmigen Krystallen.

Alle diese Alkaloide sind starke Basen, gegen Lackmus reagiren sie alkalisch. Circularpolarisation wird an den wässrigen Lösungen nicht beobachtet.

Das von Merck beschriebene *Sabadin* und *Sabadinin*[1]) geben nach Brasche folgende Reactionen: SO^4H^2 löst *Sabadin* gelb mit grüner Fluorescenz (2 Bänder resp. von 509—487 μ und 464—454 μ, die in conc. Mischung verschmelzen), später in's Röthliche spielend (Band von 596—586 μ). Erdmann's Reag. und Vanadinschwefelsäure geben keine char. Färbungen, Fröhde's Reag. giebt erst allmählig Grünfärbung, HCl beim Kochen violettrothe Färbung mit Fluorescenz in Grün (2 Bänder resp. von 570—540 μ und 490—484, das letztere schwächer). Die Furfurolreaction ist der des Veratrin ähnlich. *Sabadinin* löst sich in SO^4H^2 farblos, dann kirsch- und endlich carmoisinroth. Im Spectr. anfangs ein Schatten von 440—427 μ, dann Absorpt. bei 571—528 μ mit dem Max. bei 571—567, später immer stärkere Absorpt. in Grün. Fröhde's Reag. löst vorübergehend schmutzig roth, HCl beim Kochen roth (wie Veratrin). Furfurol giebt anfangs schmutzig violette Färbung (nur das Spectr. d. Furfurols), dann dunkelviolette Färbung (intens. Absorpt. in Gelbgrün von 571—560).

Ueber ein veratrinartiges *Ptomain* siehe Chem. Ctrbl. Jg. 1889. II. p. 296.

§. **323.** Als wesentliche Bestandtheile der *Wurzelstöcke und Wurzeln von Veratrum album, viride, nigrum und Lobelianum*[2]) können die Alkaloide *Veratroidin* (Veratralbin), *Jervin* (Viridin), *Rubijervin, Pseudojervin, Protojervin, Protoveratridin* bezeichnet werden. Von diesen gleicht sowohl in chemischen Reactionen wie einigen phys. Wirkungen das *Veratroidin* vorzugsweise dem Veratrin; *es theilt mit demselben, mit welchem es auch in gleicher Weise isolirt*

---

[1]) Arch. d. Pharm. Jg. 1891, p. 164.

[2]) Vergl. Tobien „Beitr. z. Kenntn. d. Veratrum-Alkal." Diss. Dorpat 1877, Wright & Luff Journ. of the Chem. Soc. t. 35, p. 405, Pehkschen „Unters. über Alkal. d. Veratr. alb." Diss. Dorpat 1890, Wood Phil. med. Times. Jg. 1874 (phys. Wirk. d. Veratroidins und Jervins), Löwensohn „Veratroid. im Vergl. mit Veratrin". Diss. Dorpat 1890, Salzberger Arch. f. Pharm. Jg. 1890, p. 462.

werden kann, namentlich das Verhalten gegen conc. Schwefelsäure. Gegen Schwefelsäure und Zucker verhält es sich dem Sabadillin ähnlich. Mit Schwefelsäure und Furfurolwasser behandelt, wird es nur rothbraun gefärbt. Fröhde's Reag. löst gelb, dann braun, Vanadinschwefelsäure gelb, dann violett und kirschroth, Selenschwefelsäure roth. NO^3H löst rosa, bald gelb werdend. *Von conc. Salzsäure wird es in der Kälte röthlich gelöst, aber die Färbung verschwindet, beim Erwärmen kehrt allmählig eine kirschrothe Färbung wieder.*

Spectroskopisch ergab sich in der Misch. mit SO^4H^2 anfangs nur Absorpt. im äussersten Violett, später wurden 2 Bänder resp. von 496—478 (wie bei Sabadillin) und 560—518 μ beobachtet, die abweichend von Sabadillin etc. lange unverändert blieben, und von denen, abweichend vom Veratrin, eine Zunahme an Intensit. und Breite beim ersteren von Brasche wahrgenommen wurde. Bei der HCl-React. sah er auch anfangs 2 Bänder resp. 496—478 und 554—548 nach längerer Zeit nur das letztere.

In Lösungen des Veratroidins gab KQJ, KWJ bei 1 : 5000, PM 1 : 3500 JJK 1 : 3000, KKJ 1 : 2000, P, $AuCl^3$, BBK 1 : 1000. PW 1 : 500, $PtCl^4$ und T erst in conc. Lös. Niederschläge.

Veratroidin schmilzt bei 149°, ist auch in Wasser ziemlich, in Alkohol, Aether, Chloroform leicht löslich, lösl. in 13 Th. Benzol und 790 Th. Petroläther. 0,001 Grm. wirkten bei Fröschen tödlich — Nausea, auf Reize Streckkrämpfe, Schwerbeweglichkeit, Sistiren der Resp., Herzstillstand in Diastole.

Von den übrigen, bisher in der Lit. besprochenen Alkaloiden der Nieswurz, von denen ich dahingestellt sein lasse, ob sie alle in derselben praeformirt sind, theilen mit Veratroidin die Reactionen mit SO^4H^2 und HCl das Veratralbin, das wohl mit ihm im Wesentlichen identisch. Auch die als *Pseudojervin* und *Rubrijervin* von Wright & Luff bezeichneten Alkaloide geben wenigstens röthlichbraune Mischungen mit SO^4H^2, doch hat Pehkschen ein kryst. Alkaloid, das im Uebrigen mit *Pseudojervin* Wright & Luff übereinstimmt, isolirt, welches, wenn es ganz rein war, die Farbenreactionen nicht lieferte.

Diese Base wurde in rhomb. Krystallen erhalten, welche bei 259° schmolzen (unter Dunkelfärbung), in etwa 11000 Th. Petroläther, 372 Th. Benzol, 1021 Th. Aether, 4 Th. Chlorof., 185 Th. abs. Alkohol lösl. und, wie auch Veratroidin, optisch inactiv waren. Diese Base wirkte auf Warmblüter etwas schwächer, auf Frösche stärker wie Veratroidin.

Das von Salzberger beschriebene *Protoveratridin*, welches er für ein Zersetzungsproduct seines Protoveratrins hält, soll mit SO^4H^2 rothviolett, dann kirschroth und, mit HCl erwärmt, hellroth werden (Geruch nach Isobuttersäure). Es bewirkt kein Niessen und soll *ungiftig* sein. Schmelzp. 265°. Es ist schwerlösl. in Alkohol, Chlorof. und unlösl. in Benzol, Petroläther und Aether.

Das, was Salzberger „*Rubrijervin*" nennt, lag in Prismen vor, welche bei 240—246° schmolzen, in heissem Chlorof. und Benzol leicht, etwas schwerer in Alkohol, wenig in Aether und Petroläther lösl. waren. Von conc. SO^4H^2 wurde es gelb, dann orange, endlich dunkelroth, beim Erwärmen mit HCl und PH^3O^4 wurde es mit violetter Farbe gelöst.

Das *Jervin* ist scharf charakterisirt durch die *Schwerlöslichkeit seines Sulfates, Nitrates, Chlorhydrates etc.* in Wasser und verd. Säuren. Schon Simon nannte es „vegetabilischen Baryt", weil es aus der Lösung des neutralen Acetates durch verd. Schwefelsäure gefällt wurde. Erst in 427 Th. Wasser soll sich dieses Salz lösen (Bullock), das Chlorhydrat in 121 Th. Wasser (Bullock), das Nitrat in 1200 (Tobien).

Jervin wirkt nach Kobert schwächer wie Veratroidin. Es schmilzt bei 237°, ist in Alkohol und Chloroform ziemlich leicht, schwerer in Benzol, Aether und Petroläther löslich. Es lässt sich am besten aus alkalischer und spurweise schon aus saurer Lösung durch Chloroform und Amylalkohol ausschütteln. Von conc. Schwefelsäure wird es gelb, allmählig in Grün übergehend, gelöst. Conc. Salz- und Salpetersäure lösen farblos oder vorübergehend rosa. Mit SO^4H^2 und Zucker färbt sich Jervin violett, dann blau, ähnlich Veratrin, auch gegen Furfurolwasser und SO^4H^2 verhält es sich diesem ähnlich (Spectr. vergl. Brasche a. a. O.).

Auch das Alkaloid, welches Salzberger *Pseudojervin* nennt, löst sich in conc. SO^4H^2 grün.

Salzberger's *Protoveratrin* wird von conc. SO^4H^2 langsam mit grünlicher Farbe gelöst und die Mischung wird später blau und violett. Gegen SO^4H^2 und Zucker soll es sich dem Veratrin ähnlich verhalten; beim Erwärmen mit HCl oder PH^3O^4 oder SO^4H^2 soll es allmälig dunkelkirschroth werden (Geruch nach Isobuttersäure).

Es schmilzt bei 245°—250°, kryst. in 4eckigen Tafeln (monokl.?) und ist in Wasser, Benzol, Petroläther nicht, in Aether schwer, in Chlorof. und Alkohol leichter löslich.

Colchicin und Colchicein.

§. **324. Vorkommen.** Colchicin ist der wirksame Stoff der *Colchicumknollen* und *Colchicumsamen* (von *Colchicum autumnale L.*), die häufig in der Medicin angewendet werden (Vinum, Acetum, Tinctura Colchici etc.). In den sogenannten Hermodactylen habe ich kein Colchicin aufgefunden, während C. montanum, neapolitanum, arenarium es zu enthalten scheinen.

Vergiftungen von Personen mit Colchicumwein sind mehrmals vorgekommen. Eine Beschreibung der dabei beobachteten Symptome siehe in Kobert's Intoxicat. etc.[1]). Auch bei mit Colchicin vergifteten Thieren zeigen sich ähnliche locale Wirkungen wie beim Aconitin etc. Die Resorption erfolgt langsam, ein nicht geringer Antheil findet sich im Darme und wird mit den Faeces entfernt. Das in's Blut gelangende Gift wird theilweise durch den Harn excernirt. Da die Wirkungen des Colchicins sich nur langsam entfalten, wird man oft nach dem Tode das Alkaloid nicht mehr im Magen, Blute, der Leber antreffen. Dickdarm, Faeces, Harn, Nieren gewähren bei einer Untersuchung die meisten Aussichten, das Gift zu finden[2]). Vermuthet wird, dass Colchicin nicht direct giftig wirke, sondern nach seiner Umsetzung in *Oxydicolchicin.*

§. **325. Nachweis.** Colchicin geht schon aus der *sauren*

---

[1]) Ueber Vergiftungen siehe Husemann's Toxicologie, auch namentlich noch das später erschienene Supplement zu derselben. Berlin, Reimer, 1866, Arch. f. Pharm. B. 131, p. 1, Jacobj Arch. f. exp. Pathol. Jg. 1890, p. 119 (Intox. mit Colchicum-Fluidextr. und -Lit.).

[2]) Vergl. „Beitr. z. gerichtl. Chem.", p. 79 u. Speyer „Beitr. z. ger. chem. Nachweis v. Colchicin". Dissert. Dorpat 1870, sowie Hertel, „Darstellung des Colchicins und Beziehungen desselben zum Colchicein". Diss. Dorpat 1881 und Dragendorff, „Herbstzeitlose im Bier". Frankfurt, Adelmann 1877, Paschkis Wiener Jahrb. Jg. 1883 und 1888, Obolinsky Vjschr. f. ger. Med. Jg. 1888, p. 105.

wässrigen Lösung in Chloroform und Amylalkohol über und es wird die Extraction durch Chloroform allmählig vollständig erreicht (*gelblich* gefärbte amorphe Masse). In manchen Fällen wird man direct diesen Rückstand benutzen können, um die nöthigen Identitätsreactionen anzustellen.

§. 326. Bei einem Vergiftungsfalle bediente sich Wittstock folgenden **Verfahrens, um das Gift abzuscheiden.** Der Mageninhalt wurde mit grossen Mengen Alkohols, unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, extrahirt und das Filtrat bei 37° zur Syrupsdicke abgedunstet. Der Verdunstungsrückstand wurde in destillirtem Wasser gelöst, filtrirt, das Filtrat abgedunstet, aus dem hier bleibenden Residuum fremde Stoffe durch Alkohol abgetrennt und das Filtrat zur Syrupconsistenz verdunstet. Der syrupdicken Flüssigkeit wurde gebrannte Magnesia und Aether zugefügt. Nach hinreichender Einwirkung des Aethers wurde dieser wieder abgehoben und an der Luft der freiwilligen Verdunstung überlassen. Auch der hier bleibende Rückstand wurde noch einmal in Wasser aufgenommen, die Lösung des Alkaloides von ungelöst gebliebenen Fetten abfiltrirt, das Filtrat verdunstet. Der Rückstand gab die für Colchicin damals bekannten Reactionen.

Nachdem Tjadem-Moddermann, Geldern und Dannenberg darauf aufmerksam gemacht, dass man bei Untersuchung von Bier nach der Stas'schen und nach meiner Methode eine Alkaloidmasse gewinnen könne, welche, wie namentlich Dannenberg sagt, zu Verwechselung mit Colchicin Anlass geben kann (sie soll sich mit Salpetersäure und Salpeterschwefelsäure *roth* färben), habe ich Versuche gemacht, das etwa aus Bier isolirte Colchicin von diesem **„Bieralkaloid"** zu befreien. Ich benutzte dabei die später in §. 408 zu besprechende Methode und fand speciell zur Beseitigung des Bieralkaloides folgende beiden Wege geeignet.

1) Wie schon Dannenberg proponirte, wurde das durch Chloroform isolirte Alkaloid in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt, mit Gerbsäure das Colchicin gefällt, der abfiltrirte Niederschlag mit Bleioxyd innig gemengt, mit verd. Weingeist gekocht, wieder filtrirt, das Filtrat verdunstet und der Rückstand zur Reaction auf Colchicin benutzt.

2) Das durch Chloroform isolirte Alkaloidgemenge wurde mit Wasser aufgenommen, nach dem Filtriren nochmals mit Chloroform ausgeschüttelt und diese Procedur noch 1—2mal wiederholt, wobei das Bieralkaloid allmählig zersetzt und für Wasser unlöslich, also abgeschieden wurde.

Später hat (§. 230) Baumert in einer Leiche (22 Monate nach dem Tode) durch Ausschüttelung saurer Auszüge mit Aether ein gelbes, scharfschmeckendes **Ptomain** aufgefunden, welches gegen Gruppenreagentien wie Colchicin reagirte — aber auch mit $PtCl^4$ und P gefällt wurde. Brieger erklärte diesen Körper, welcher gegen Millon's Reagens wirkte, für ein Pepton. Baumert konnte mittelst der eben besprochenen Methode unter Anwendung von T und Bleioxyd das Ptomain fortschaffen. Uebrigens liess sich dasselbe auch durch *Benzol* aus saurer Lösung ausschütteln (ebenso durch Chloroform und durch Amylalkohol, nicht durch Petroleumäther). Da nun reines Colchicin nicht in Benzol übergeht (es unterscheidet sich dadurch von dem in Wasser schwer löslichen krystall. Colchicein), so würde in diesem Verhalten ein Unterschied zwischen dem Ptomain und Colchicin vorliegen. Zur weiteren Charakteristik des von Baumert isolirten Ptomains kann dienen, dass es durch Schwefelsäure gelb, durch Salpetersäure von 1,4 sp. Gew. schmutzig roth, kaum violett, dann carminroth gelöst und in letzterer Lösung mit Wasser gelb, mit Natron orange wurde. Die später zu erwähnende Eisenchloridreaction des Colchicins theilte das Ptomain nicht.

Schon vor Baumert hatte auch Liebermann einen colchicinartigen

Körper aus faulen Leichen durch Ausschüttelung saurer Auszüge mit Aether isolirt.

§. 327. **Eigenschaften** des Colchicins.

Bei 145° schmilzt es, ohne Wasser abzugeben, zu brauner, erkaltet, glasiger Masse. In Wasser löst es sich in jedem Verhältnisse zu neutral reagirender Lösung. Es löst sich leicht in Weingeist. Reines Colchicin soll sich nach Hübler nicht in Aether lösen[1]). In Amylalkohol und Chloroform, aber nicht in Petroleumäther und Benzol ist es löslich. Verdünnte Säuren und Alkalien lösen, die Solutionen werden intensiv gelb gefärbt, indem eine Zersetzung stattfindet. Kochen mit verdünnten Säuren, auch längere Einwirkung von Barytwasser bildet Colchicein[2]). Colchicin verhält sich Basen gegenüber wie eine Säure. Mit Chloroform giebt es kryst. Verbindungen.

Reationen des Colchicins:

1) Schwefelsäurehydrat färbt sich noch mit $^1/_{20}$ Milligramm deutlich gelb. Schwefelsäuredihydrat wirkt noch bei $^1/_{10}$ Milligramm gelbfärbend, Trihydrat bei $^1/_5$ Milligramm.

2) Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. löst violett, dann grün und gelb ($^1/_5$ Milligramm). Säure von 1,3 sp. Gew. gab die Reaction nicht so befriedigend. *Die gelbgewordene Lösung in Salpetersäure färbt sich mit Kali roth* (Struve). Auch Erdmann's Reag. löst blau, Vanadinschwefelsäure blaugrün.

Colchicin in Schwefelsäure gelöst und mit einem Tropfen Salpetersäure oder Salpeter versetzt, giebt grün, blau, violett und endlich blassgelb gefärbte Mischung ($^1/_{10}$ Milligramm). Ist die blassgelbe Färbung wieder eingetreten, so macht auch hier ein Zusatz von conc. Kalilauge ziegelroth.

3) Eisenchlorid bewirkt in den Lösungen des Colchicins dunkelgrüne Färbung. Salzsaure Lösung des letzteren wird beim Kochen mit Eisenchlorid schwarzgrün. Schüttelt man die gekochte Lösung mit Chloroform, so wird dieses granatroth oder braun oder fast undurchsichtig (Zeisel beobachtete bei 2,5 Milligr. Rothfärbung).

Im Spectrum der SO^4H^2 und NO^3H - Mischungen sah Brasche keine charakter. Absorptionen. In der später mit KHO versetzten Mischung mit NO^3H sah er nur eine stärkere Absorpt. in Grün.

T fällt noch $^1/_5$ Milligr. Colchicin in Lösungen 1 : 2500. Der Niederschlag ist in Essigsäure leicht löslich. $AuCl^3$ fällt 0,5 Milligr. 1 : 1000, $PtCl^4$ noch nicht in Solutionen von 1 : 55. JJK lieferte noch Präcipitate bei 1 : 2500. KWJ und PM fällen noch $^3/_{20}$ Milligr. 3 : 10000. Der Niederschlag verhält sich gegen Salpetersäure wie reines Colchicin (Struve). KKJ, KQJ, $HgCl^2$, P und Ferrocyankalium fällen nicht oder doch erst in sehr

---

[1]) Vergl. Hübler, Pharm. Zeitschr. für Russl., Jahrg. 4, p. 245. — Geiger und Hesse, Annal. der Pharm., Bd. 7, p. 274. — Walz, Neues Jahrb. f. Pharm., Bd. 16, p. 1 u. A. — Zeisel, Monatsh. f. Ch. Jg. 1888, p. 1.

[2]) Von einigen Seiten ist behauptet, dass das Colchicein in der Colchicumpflanze fertig gebildet vorkomme; Hübler bestreitet dies. In den Samen des Colchicum fand Hertel kein Colchicein, wohl aber einmal in frischen Knollen desselben. Colchicein soll nach Paschkis kaum giftig sein. Zeisel hält Colchicin für Methylcolchicein.

concentrirten oder stark sauren Solutionen[1]). Chlorwasser bringt in den wässrigen Lösungen des Colchicins gelben Niederschlag hervor, der sich in Ammoniak mit orange Farbe löst. Carbolsäurelösung bewirkt nach Hager weissen, in Säuren löslichen Niederschlag.

Dosen von 4 Milligramm wirkten bei der Rana temporaria (Winter 1869—70) bei subcutaner Application wenig; 10 Milligramm brachten erst in 18 h und ohne charakteristische Symptome den Tod. Joly beobachtete ebenfalls erst nach 1—5 Ctgr., die im 4fachen Gew. Wasser gelöst waren, von fibrillären Muskelzuckungen begleiteten Tetanus. Vielleicht, dass man bei kleineren Säugethieren oder Vögeln mehr ausrichten könnte. Für Menschen berechnet Kobert die **Dosis let.** zu 0,06 Grm.

§. **328.** Colchicin wird, wie gesagt, durch Einwirkung verdünnter Säuren leicht in **Colchicein** umgesetzt, welches sich durch Krystallinität, Schwerlöslichkeit in Wasser und dadurch, *dass es sauren Lösungen schon durch Benzol entzogen wird*, vom Colchicin unterscheidet. Bei Vergiftungen scheint es im Thierkörper oder bei unseren Analysen während der Bearbeitung gelegentlich aus Colchicin hervorzugehen. Die maassgebenden Farbenreactionen giebt Colchicein ähnlich wie Colchicin (auch mit Eisenchlorid). Von den gewöhnlichen Fällungsmitteln präcipitiren JJK, PM, KWJ, $AuCl^3$, nicht aber die anderen beim Colchicin erwähnten.

Taxin.

§. **329.** Das **Taxin** ist nach Marmé der toxische Bestandtheil des *Eibenbaumes* (Taxus baccata)[2]). Vergiftungen mit den Blättern und Früchten[3]) dieser Pflanze sind mehrmals beobachtet worden.

Marmé beschreibt das Taxin als in Alkohol, Aether, Chloroform löslich, nach Hilger und Brand ist es in Benzol unlöslich, in kaltem Wasser kaum, in Petroläther nicht löslich, stark alkalisch, ziemlich leicht krystallisirend. Ich konnte es aus alkalischer Solution durch Chloroform isoliren.

Von **Identitätsreactionen** ist nur die von Marmé angegebene mit *conc. Schwefelsäure*, welche roth bis purpurviolett löst, zu erwähnen. Daneben wäre hervorzuheben, dass das Taxin zwar mit den meisten Fällungsmitteln schon bei starker Verdünnung gefällt wird, *dass es aber mit Platin-, Quecksilberchlorid und Kaliumplatincyanür auch aus concentrirteren Lösungen nicht niedergeschlagen wird.* Auf die Leichtlöslichkeit der betr. Verbindungen hat gleichfalls Marmé aufmerksam gemacht.

In sauren Petrolätherausschüttelungen wird man bei Bearbeitung von Mischungen, welche Taxusblätter enthalten, mitunter geringe Mengen des in diesen vorhandenen *äther. Oeles* finden.

Piperin und Cubebin.

§. **330.** Auch diese Stoffe haben wir nur deshalb hier zu betrachten, weil sie uns zufällig einmal bei einer gerichtlich-chemischen Untersuchung

---

[1]) Lösungen des Colchicins in Wasser werden nach Struve unter Einfluss des Tageslichtes ziemlich schnell zersetzt, so dass sie keine allgemeinen Alkaloidreactionen mehr geben. Vergl. auch Hertel, der mehrere Zersetzungsproducte bespricht, aber auch dargethan hat, dass ein Theil derselben bei Thieren stark wirkt. Nach Ogier widersteht Colchicin der Fäulniss ziemlich gut.

[2]) Jahrb. f. Pharm. Jg. 1876, p. 93. Siehe ferner Hilger und Brandt in d. Ber. d. d. ch. Ges. Jg. 1890, p. 464.

[3]) Das Fruchtfleisch reifer Früchte scheint Taxin nicht zu enthalten, in den Samen kommt es vor, aber auch diese scheinen vorzugsweise nur dann giftig zu wirken, wenn sie zerbissen wurden. Die Blätter der männlichen Pflanze sollen mehr Taxin enthalten als die der weiblichen.

begegnen könnten. Bekanntlich macht das *Piperin* einen Bestandtheil des **schwarzen** (ca. 2,5 %), **weissen und langen Pfeffers** aus. Das *Cubebin* kommt in den als Arzneimittel benutzten *Cubeben* (unreife Beeren der Cubeba officinalis Miq. etc.) vor Letzteres ist stickstofffrei, nicht giftig und überhaupt nur hier aufgeführt, weil es ähnlich einzelnen Alkaloiden abgeschieden werden kann und gegen Schwefelsäure reagirt.

§. 331. **Nachweis.** Das **Piperin** ist selbst in säurehaltigem Wasser schwer löslich, so dass Spuren nur in Lösung gehen werden, wenn man das Object einer gerichtlich-chemischen Untersuchung mit verdünnter Säure behandelt. Die geringen Mengen des Alkaloides, die etwa in der *sauren* wässrigen Flüssigkeit gelöst oder suspendirt wären, werden durch Schütteln derselben mit Benzol, Amylalkohol, Chloroform oder, schwieriger, Petroläther entzogen.

Wollte man das Piperin aufsuchen, so müsste man den in saurem Wasser unlöslichen Rückstand des Objectes trocknen, pulvern, mit Alkohol von 90 bis 95 % Tr. heiss ausziehen, die filtrirte Tinctur unter Zusatz von Aetzkalk zur Trockne bringen und den hier erhaltenen Rückstand wieder mit Alkohol (Benzol) extrahiren.

Das Piperin krystallisirt aus Alkohol etc. in gelblichen rhomb. Krystallmassen. Es reagirt neutral und zeigt erst nach längerer Zeit im Munde scharfen Geschmack, den die alkoholische Lösung sogleich äussert. Es ist in Aether schwer löslich.

Reactionen:

1) Conc. Schwefelsäure löst gelb, dann dunkelbraun, später grünbraun werdend. Zusatz von Salpeter macht rothbraun.

2) Fröhde's Reag. und Vanadinschwefelsäure giebt blutrothe, dann braune Mischung, aus der sich später schwarze Flocken abscheiden.

3) Salpetersäure von 1,4 sp. Gew. löst orange, dann gelbgrün.

Im Spectr. dieser Reactionen sah Brasche nichts charakteristisches.

4) Hager lässt Piperin, mit einigen Tropfen 40 % Salpetersäure befeuchtet, erwärmen und das so oft wiederholen, bis sich eine dunkle, ölige Masse gebildet hat. Er setzt nach dem Erkalten einige Tropfen Kalilauge hinzu und erhitzt, indem er die abdestillirenden, nach Ammoniak und Pfeffer riechenden, Dämpfe in Wasser leitet. Aus der so erlangten Lösung scheiden sich, wenn sie hinreichend gesättigt ist, farblose Krystalle ab, während JJK braunen, PM hellgelben, in Ammoniak hellblau löslichen, $HgCl^2$, T, KQJ weissen, KKJ gelatinösen Niederschlag in ihr hervorrufen. $PtCl^4$, $AuCl^3$, Rhodankalium und Phenol fällen nicht, P und Bromwasser geben vorübergehende Trübungen.

Durch Behandlung mit warmer alkoholischer Kalilauge wird **Piperidin**[1]) aus Piperin erhalten. Es ist eine starke, bei gew. Temperatur flüssige Base, welche auch wegen der Beziehungen, welche zu anderen Alkaloiden und zum Pyridin erkannt wurden, unser Interesse in Anspruch nimmt. Es wird aus saurer Lösung durch Petroläther, Benzol und Chloroform nicht aufgenommen, wohl aber aus alkalischer. Beim Verdunsten seiner Petrolätherausschüttelung mit ätherischer Salzsäure hinterlässt es Krystalle, welche denen nicht unähnlich sind, die unter ähnlichen Bedingungen aus Coniin erhalten werden (§. 337 und 343). Aus wässrigen Lösungen (nicht aus säurehaltigen) 1 : 10000 wird es durch KWJ und JJK gefällt, aber durch einen Ueberschuss wieder gelöst. Bei 1 : 1000 giebt es mit KQJ allmählig krystallinisch werdenden, mit KKJ amorphen Niederschlag, ersterer gleichfalls im Ueberschuss löslich. Mit der Mehrzahl der übrigen Gruppenreagentien wird es erst aus sehr concentrirten Lösungen gefällt. Mit concentrirter Schwefelsäure, Fröhde's Reagens und Vanadinschwefel-

[1]) Vergl. Kronecker und Fliess, Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 1881, Heinz, Arch. f. path. Anat. Jg. 1891.

säure giebt es keine Farbenreactionen. Lignin (Holz) färbt es bei Gegenwart von HCl (ebenso wie Coniin) gelb. Vergl. auch §. 347 und 349).

§. **332.** Das **Cubebin** ist ebenfalls in Wasser sehr schwer löslich, geht aber beim Auskochen von Cubeben mit schwefelsäurehaltigem Wasser theilweise in die Abkochung über. Letzterer wird es, auch wenn sie sauer reagirt, durch Benzol, Chloroform, Amylalkohol, schwieriger durch Petroläther, entzogen. Nach dem Verdunsten hinterbleibt Cubebin als weisser oder gelblicher Rückstand. Es schmilzt bei 100—105°, ist in Weingeist in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich. Schwefelsäure, auch syrupdicke PO^4H^3 löst mit violetter Farbe. Meistens wird Cubebin in Begleitung von Cubebenöl vorkommen. Ueber dieses siehe §. 213.

Auch der grössere Theil des Cubebins müsste, wenn er abgeschieden werden sollte, in dem mit säurehaltigem Wasser erschöpften Rückstande des Objectes, ähnlich wie das Piperin, aufgesucht werden.

Ein Uebergang des Cubebins in das Blut und eine Abscheidung desselben durch den Harn ist durch Bernatzik bewiesen worden[1]).

Hat man Cubebin in Chlorof. gelöst und schichtet dieses über SO^4H^2, so sieht man nach Schär eine purpurrothe Zonenfärbung (Veratrin anfangs gelb, grün fluorescirend). Mit Schwefelsäure, welcher 10—15% Wasser zugemischt waren, sah er anf. keine, dann röthliche Färbung eintreten, ähn-

---

[1]) Es mag hier kurz noch einiger alkaloid. und anderer Substanzen gedacht werden, welche als Bestandtheile neueingeführter Pflanzendroguen oder Verfälschungen von Droguen Interesse haben.

Das *Muawin*, welches Merck 1891 aus der Rinde des scheinbar mit Erythrophloeum guineense verwandten Muavibaumes isolirte, gehört zu den glycosidischen Alkaloiden, und zeigt bei Fröschen dem Digitalin ähnliche Wirkungen. Es wird (als salzsaures Salz) nach Jacobsohn mit Fröhde's Reag. grüne, dann gelbe Färbung, mit Vanadinschwefels. (Bihydr.) dunkelgrüne, dann blaue geben. Mit Erdmann's Reag., Selenschwefels., SO^4H^2 und $K^2Cr^2O^7$ beobachtete J. keine Farbenreact. Von den Fällungsmitteln f. Alkal. gaben namentlich PM, PW, KQJ, KKJ, KWJ, JJK, T, $AuCl^3$ in verdünnteren Lösungen Niederschläge. Dem *Erythrophloein*, dem Alkaloid des Erythrophloeum guineense, das gleichfalls glycosidisch ist, scheint es chemisch sehr ähnlich zu sein. Vergl. Harnack und Zabrocki im Arch. f. exp. Path. Jg. 1882, p. 403. Muawin wird bei Vergiftungen mit dem Harn ausgeschieden. Vergl. Jacobsohn „Unters. über Muawin“. Diss. Dorpat 1892.

Carpain ist ein aus den Blättern der Carica Papaya durch van Ryn dargestelltes Alkaloid (Arch. f. Pharm. Jg. 1893, p. 184), welches leicht krystallisirt, bei 119°, 5 schmilzt, leichtl. in Alkohol, Chlorof., Benzol, Amylalkohol, schwerl. in Petroläther, unlösl. in Wasser ist. Charact. Farbenreact. sind bisher nicht beobachtet. Bei Thier-Vergiftungen hat Linde es unzersetzt im Harn, Blut, Leber, Milz, Magendarmhaut etc. aufgefunden (Aussch. aus alkal. Lös. durch Chlorof.). Vergl. Linde „Ueber Carpain“. Diss. Dorpat 1893.

In den *Granatwurzeln* beobachtete Tanret zuerst ein Alkaloid, welches er *Pelletierin* nannte. Später fand man noch das *Pseudopelletierin* (Granatonin) u. a. auf. Ueber die Eigensch. dieser Alkaloide ist nachzulesen Tanret Compt. rend. T. 88, 716 und T. 90, p. 695 und Ciamician und Silber in den Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 1892, p. 1601 und Jg. 1893, p. 156 und p. 2738, über Wirkungen des Pelletierins (Punicins) Leupold im Chem. Ctrbl. Jg. 1892. I, p. 178.

Ueber *Arecaalkaloide*, namentlich das stärker wirkende *Arekolin*, s. Jahns Chem. Ctrbl. Jg. 1892. I, p. 389. Es wird aus alkal. Lös. durch Chlorof. schwer, leichter durch Amylalkohol ausgeschüttelt und giebt mit KWJ granatrothen kryst. Niederschlag (Grünberg).

lich einigen Digitalinen, denen ähnlich Cubebin auch nach weiteren Zusatz von Brom eine blaurothe Färbung geben soll (Untersuch. der PM und HCl). Die Reactionen mit SO^4H^2 und PO^4H^3 erhielt Schär am schönsten, wenn er Cubebin in verd. Säuren aufnahm und dann auf dem Wasserbade concentrirte. Hat man SO^4H^2 soweit verdünnt, dass sie in der Kälte kaum eine Färbung mit Cubebin giebt, so erfolgt auf Zusatz von Mag. Bismuthi oder TiO^2 oder MoO^3 rothe in's Braune übergehende Färbung. (Schär).

Die sogen. flüchtigen Alkaloide: Nicotin, Coniin, Lobeliin, Spartein.

§. **333. Allgemeines.** Coniin und Nicotin und die beiden letztgenannten Alkaloide sind bei gewöhnlicher Temperaturflüssig, z. Th. mit intensivem Geruch ausgestattet. Nicotin macht den wirksamen Bestandtheil des *Tabaks*[1]) *(Nicotiana Tabacum L., rustica L., macrophylla Spreng. etc.)* aus, es findet sich in den aus diesem dargestellten Präparaten und (neben anderen flüchtigen Amiden) im Tabaksrauche u. s. w. Coniin bildet den vorzugsweise wirksamen Stoff des *Schierlings*, des *Conium maculatum L.* Letzterer führt es sowohl in den Stengeln und Blättern (frisch = 0,02—0,05 %), wie namentlich auch in den Früchten (0,70 %, in unreif gesammelten noch mehr). In der Wurzel junger und älterer zweijähriger Pflanzen soll es fehlen[2]). Bei der vielfachen Anwendung, die der Tabak erfährt, hat man zu erwarten, dass bei gerichtlich chemischen Untersuchungen das Nicotin hie und da auftreten könne, und es ist in der That nachgewiesen worden, dass das namentlich durch Tabaksrauch dem Körper zugeführte Nicotin und sein auch in den Blättern vorhandenes Homolog $C^{11}H^{14}N^2$ und die aus dem Tabak hervorgehenden flüchtigen Basen (Pyridin, Lutidin, Dihydropikolin, Hydropyridinbasen etc.) im Körper theilweise resorbirt werden. Auch absichtliche und zufällige Vergiftungen mit Tabak, namentlich aber solche mit der Tabakssauce der Pfeifen und Tabaksklystieren, sind beobachtet worden[3]). Das Coniin hat mitunter zu zufälligen Ver-

---

[1]) Den Gehalt der verschiedenen Tabakssorten an Nicotin findet man zu 1,5—7 % angegeben. Bei der Gährung (Schwitzen) verringert sich der Gehalt.

[2]) Ueber die Wirkung des auch aus Conium maculatum dargestellten Conydrins und des Aethylconiins ist bekannt, dass sie qualitativ wie die des Coniins und Methylconiins, aber schwächer als diese ist. Vergl. Beitr. z. gerichtl. Chem., p. 13. Das Methylconiin wirkt qualitativ und quantitativ dem Coniin fast gleich. In dem *Wasserschierling*, *Cicuta virosa*, findet sich kein Coniin. Die Vergiftungen, die namentlich mit der für Sellerie gehaltenen Wurzel dieser Pflanze nicht selten beobachtet sind, müssen auf das *Cicutin* oder *Cicutoxin* zurückgeführt werden. Der Chemiker ist bei einer solchen Vergiftung vorläufig nicht im Stande, das Gift zu constatiren. Vergl. Pincus im N. Rep. f. Pharm. Bd. 20, p. 194 u. Wikszemski, Jahresb. f. Pharm. Jg. 1875, p. 493, desgl. Trojanowski ib. p. 495. Ap. Ztg. Jg. 1894, p. 815 (auch Oenonthotoxin).

[3]) Ueber eine Vergiftung nach äusserlicher Application von Tabaksblättern vide Oestr. Ztschr. f. Pharm. J. 2, p. 448. — Vorkommen von Nicotin in Lunge und Leber eines Schnupfers, v. Morin. Gaz. hebd. 1861, p. 52. Chronische Nicotinvergiftung v. Schotten im Arch. f. path. Anatom.

giftungen Anlass geboten, indem das Kraut des Schierlings mit Petersilie, die Wurzel mit Cichorie u. dergl. verwechselt wurde. **Dos. let.** 0,15 Grm. Coniin und 0,06 Grm. Nicotin.

§. **334.** Ueber die **Wirkungen** beider Alkaloide kann hier Folgendes gesagt werden. Der Tod scheint beim *Nicotin* durch eine Lähmung des Gehirns und der Athemcentrums herbeigeführt zu werden [1]), beim *Coniin* scheint namentlich eine Lähmung der peripherischen Nerven stattzufinden, während das Herz noch lange nach dem Tode pulsirt. Bei Vergiftungen mit reinem Coniin oder Nicotin hat man mitunter die Magen- und Darmwandungen entzündet gesehen. In einzelnen Fällen behauptet man, den Geruch des Alkaloides bei der Section bemerkt zu haben, in anderen ist er nicht beobachtet [2]). Ich habe bei Versuchen, welche ich in Gemeinschaft mit Zalewski und Adelheim ausgeführt habe, das Coniin im Blute, den blutreichen Organen und auch im Harne dargethan. Im Magen liess es sich noch ziemlich lange nach der Einführung per os, im Darme meist nur spurweise auffinden. In den Lungen war es vorhanden und durch diese scheint es zum Theil ausgeschieden zu werden [3]). Wright behauptet, dass durch Nicotin die Mischung des Blutes alterirt werde. In den Contentis von Magen und Darm damit vergifteter Thiere hat man Nicotin mehrmals nachgewiesen. Ebenso hat Taylor (was ich bestätige) es im Blute darthun können. In der Leber, im Herzen und in der Lunge fand ich das Gift ebenfalls.

§. **335. Nachweis.** Für beide Alkaloide ist die grosse Neigung beachtenswerth, sich an der Luft, in der Hitze, unter Einfluss starker Säuren und Alkalien zu zersetzen. Bei Versuchen, sie *abzuscheiden*, muss hierauf, und auf die Neigung, sich zu verflüchtigen, Rücksicht genommen werden. Benzol und Chloroform entziehen das Alkaloid nur der alkalischen wässrigen Lösung. Gute Resultate

---

Bd. 44, p. 172; Vohl und Eulenberg im Arch. f. Pharm. Bd. 197, p. 130; Heubel im Centrbl. f. med. Wissensch. Jahrg. 1872, Nr. 41 u. meine Beitr. f. gerichtl. Chem., p. 18; Gautier, Chem. Ctrbl. Jg. 1893. I, p. 159.

[1]) Vergl. übrigens Traube im Medic. Centr.-Blatt. Leipzig 1863. p. 103, sowie Nasse's Beitr. z. Physiologie der Darmbewegung. Leipzig 1866, ferner Truhart, „Ein Beitr. z. Nicotinwirkung". Diss. Dorpat 1869 u. Krocker, „Ueber die Wirkungen des Nicotins". Diss. Berlin 1868.

[2]) Ueber Veränderungen, die bei Nicotin- und Coniinvergiftungen von Jacubowitsch an Hirn und Rückenmark beobachtet worden sind, vergleiche dessen „Mittheilungen über die feinere Structur des Gehirn- und Rückenmarks", 1857, p. 44, sowie Guttmann in der klin. Wochenschr. f. 1866. Siehe ferner Vas über chron. Nicotin- und Alkoholvergift. im Arch. f. exp. Path. Bd. 33, p. 141 (1894). Nach ihm verringert Nicotin den Haemoglobingehalt des Blutes. Die Zahl der rothen Blutkörperchen fällt, die der weissen noch stärker.

[3]) „Beitr. z. gerichtl. Chem.", p. 1 u. Zalewsky, „Untersuchungen über das Coniin". Dissert. Dorpat 1869.

habe ich und auch Reichardt[1]) erzielt, als ich zuerst mit Amylalkohol ausschüttelte, dieser Flüssigkeit durch saures Wasser das Alkaloid wieder entzog und dann in Aether überführte. Noch besser scheint es mir, die *sogenannten flüchtigen Alkaloide* nach zuvoriger Reinigung des sauren Auszuges mit Benzol, aus ammoniakalischer Flüssigkeit durch möglichst leichtsiedenden und fast geruchlosen Petroleumäther fortzunehmen. Die Verdunstung des letzteren wird auf einem mit ätherischer Salzsäure benetzten Uhrgläschen bei einer Temperatur von nicht über 30 ° vorgenommen. Sind bedeutendere Mengen des Alkaloides vorhanden, so erkennt man dessen Geruch schon am abgehobenen Petroleumäther. Dann kann man auch hoffen, beim Verdunsten desselben *ohne* Salzsäure einen Rückstand von Alkaloid zu erlangen. Kleinere Quantitäten des letzteren würden so verloren werden. 0,02 Grm. Alkaloid sind aus 100—200 cc. Mischung noch leicht wieder abzuscheiden.

Hat man concentrirtere Lösungen in Petroläther, so bewirkt ätherische Salzsäure in denselben Trübungen. Beim Nicotin setzen sich die Niederschläge allmählig harzig *amorph*, beim Coniin meistens *krystallinisch* ab.

Für die Abscheidung des Nicotins und Coniins hat man auch eine Destillation der Gemenge, in denen man das flüchtige Alkaloid vermuthet. vorgeschlagen. Die zu untersuchende Substanz wird mit Wasser zum dünnen Brei angerührt, mit Kalilauge zur stark alkalischen Reaction versetzt und aus einer Glasretorte mit vorgelegtem Kühlapparate destillirt. Das sich condensirende Destillat wird den Geruch des Alkaloides zeigen, beim Schütteln mit Aether dasselbe an diesen abgeben. Bei den Vorproben habe ich diese Abscheidungsmethode bereits empfohlen. Hat man aber erst die Vermuthung gewonnen, dass eines dieser Alkaloide vorhanden, so gebe ich den oben erwähnten Abscheidungsmethoden den Vorzug.

Beim Verdunsten der Lösungen in Aether, Petroleumäther, Chloroform oder Benzol hinterbleibt Nicotin oder Coniin in Form einer *öligen* Substanz, die namentlich, wenn man etwas erwärmt (die Wärme der Handfläche reicht dazu aus), den charakteristischen Geruch des Alkaloides zeigt.

Für die weitere Erkennung der flüchtigen Alkaloide können folgende **Eigenschaften** wichtig werden.

§. **336. Das Nicotin** ist eine farblose ölige Flüssigkeit von 1,027 (Skalweit für wasserfr. 1,011) spec. Gew. Siedepunkt 240° C. Es reagirt stark alkalisch, dreht die Polarisationsebene stark nach Links. Es riecht nach Tabak, schmeckt scharf ätzend. Aus der Luft nimmt es Wasser auf, löst sich in Wasser scheinbar in jedem Verhältnisse, wird durch Aetzkali aus solcher Lösung theilweise abgeschieden. Die wässrige Lösung wirkt in mancher Beziehung ähnlich der Aetzammoniakflüssigkeit. Weingeist, Benzol, Petroläther und Aether lösen. Bei Destillation von Weingeist und Aetherlösungen soll anfangs kein Nicotin mit übergehen. Die Lösungen der Salze lassen sich bei niederer Temperatur und einiger Vorsicht ohne grossen Verlust an Nicotin auf ein kleines Volum abdampfen, doch kann bei bedeutendem Ueberschusse von Säure eine Zersetzung des Nicotinsalzes statthaben. Nicotin fällt manche Oxydhydrate der schweren

---

[1]) Reichardt hatte Gelegenheit, seine Modification bei Untersuchung des Mageninhaltes von Schweinen zu erproben, die in Folge des Genusses von Schierlingskraut gestorben waren.

Metalle. Salzsaures Nicotin ist leichter flüchtig, als die reine Base, in Weingeist leicht, in Aether nicht löslich (die Löslichkeit in Alkohol gestattet Trennung vom Chlorammonium). Auch oxalsaures Nicotin ist in Alkohol löslich (oxalsaures Ammoniak nicht). Am Lichte färbt sich Nicotin bald gelb und braun, indem es dickflüssig wird, es hinterlässt dann beim Verdunsten braune harzige Substanzen, die in Petroleumäther nicht löslich sind. Gute Farbenreactionen sind weder für Nicotin noch Coniin bekannt.

Die **Gruppenreagentien** wirken folgendermaassen:

saure Lösung	mit KWJ bei 1 : 40000 Verdünnung deutliche Trübung,
	„ PM bei 1 : 40000 Verdünnung schwache Trübung,
	„ P bei 1 : 5000 allmählig krystall. werdender Niederschlag, schwerlöslich in verd. Schwefelsäure (s. §. 347 u. 349).
neutrale Lösung	mit KQJ bei 1 : 15000 Verdünnung Trübung,
	„ $AuCl^3$ bei 1 : 10000 Verdünnung Trübung nach einigem Stehen,
	„ $PtCl^4$ bei 1 : 5000 Verdünnung Trübung,
	„ T bei 2 : 1000 „ „
	„ $HgCl^2$ bei 1 : 1000 „ „

$PtCl^4$ giebt, wie früher erwähnt, einen amorphen, weisslich-gelben Niederschlag, der sich beim Erhitzen der Flüssigkeit löst und beim Erkalten gelb krystallinisch wieder abscheidet. Aus stark salzsaurer Nicotinlösung in viel Wasser scheidet sich anfangs kein Niederschlag ab, wohl aber nach einiger Zeit ein deutlich krystallinisches Sediment. Mit Kaliumplatinjodid giebt Nicotin in Wasserlösung braunen Niederschlag, der sich allmählig löst (Selmi); Coniin soll gelblichen Niederschlag liefern, der sich nicht löst. In essigsaurer Lösung soll Nicotin schwarzen, Coniin gelben Niederschlag geben. Trocknet man auf einer Glasplatte die Mischungen aus, so giebt Nicotin braune und granatrothe Krystallisation, Coniin nur gelben Rückstand mit einigen Krystallen des Jodkaliums. Chlorgas färbt Nicotin blutroth oder braun, das Product ist in Alkohol löslich und scheidet sich aus dieser Lösung krystallinisch ab. Cyangas färbt braun; das Product kann aus Weingeist nicht krystallinisch abgeschieden werden. Platinchlorür fällt röthlichen, krystallinischen Niederschlag, der in der Wärme löslich ist, beim Erkalten dieser Lösung wiederkehrt. Gallussäure fällt flockigen Niederschlag Ein Tropfen Nicotin, auf trockene Chromsäure gegossen, soll nach Kletzinsky sogleich verglimmen unter Entwickelung eines Geruches nach „Tabakscamphor".

Von diesen Proben kann namentlich die gegen Platin- und Goldchlorid bei der Unterscheidung von Nicotin und Coniin verwerthet werden. An den Reactionen gegen Chlorgas, gegen Cyangas, gegen Chromsäure habe ich auszusetzen, dass sie zu viel Material erfordern. Diejenigen mit Platinchlorür und mit Gallussäure gaben schon in Solutionen von 1 : 100 kein befriedigendes Resultat. Die Salzsäureprobe habe ich nicht so beobachten können, wie sie beschrieben wird. Bei vorsichtigem Erwärmen von Nicotin mit Salzsäure von 1,12 spec. Gew. sah ich nur bräunliche oder rothbräunliche Färbung eintreten, dagegen beim Zumischen von Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. zu der zu starker Syrupdicke eingedampften und erkalteten salzsauren Lösung eine mehr oder minder deutlich violette Färbung, die allmählig in braunorange überging. Jedenfalls erforderte auch sie ziemlichen Aufwand an Material.

Befriedigt bin ich von Roussin's Reaction. In einer Aetherlösung des Nicotins 1 : 100 entstand auf Zumischen eines gleichen Volums ätherischer Jodlösung in wenigen Minuten ein Niederschlag, dessen Krystalle halbzolllang waren. In einer Solution von 0,08 Grm. Nicotin in 40 Grm. Aether, also 1 : 500 verursachte Jod

anfangs keinerlei Trübung, aber nach 4 Stunden war auch hier ein krystallinisches Sediment gebildet, dessen einzelne Nadeln zolllang und darüber waren.

§. 337. **Coniin** ist ebenfalls eine wasserhelle Flüssigkeit. Das spec. Gew. ist zu 0,89 gefunden[1]). der Siedepunkt bei 166,5°; jedoch verflüchtigt es sich schon unter 100° in beträchtlicher Menge. Auch mit Wasser destillirt es, wobei es aber theilweise zersetzt wird. Es riecht eigenthümlich (verdünnt an Mäuseharn erinnernd), schmeckt scharf. Es verbrennt, entzündet, beim Luftzutritt. Bei Gegenwart von Wasser reagirt es alkalisch. Es absorbirt Wasserdampf, löst sich in Wasser viel schwieriger als Nicotin (in etwa 90 Theilen). Die Lösung wird beim Erwärmen trübe. Leicht löslich ist es in Weingeist. Auch in Aether, Benzol, Amylalkohol, Chloroform, Petroleumäther ist es löslich, weniger leicht in Schwefelkohlenstoff. Coniin soll Eiweiss coaguliren (Nicotin und die festen Alkaloide nicht). Coniin ist rechtsdrehend (Untersch. von Paraconiin). Salzsaures Coniin ist durch das Verhalten seiner Krystalle gegen polarisirtes Licht, in dem sie schönes Farbenspiel zeigen, vom Chlorammonium zu unterscheiden. Es ist in Alkohol löslich. Auch das Oxalat des Coniins wird von Alkohol gelöst.

Das salzsaure Coniin muss sogleich untersucht werden, wenn es nach Abdunsten des Petroleumäthers ausgetrocknet ist. Es bildet dann, bei etwa 180—250maliger Vergrösserung, nadel- oder säulenförmige Krystalle, die zu Drusen sternförmig zusammengelagert, oder balkengerüstähnlich in einander gewachsen, mitunter auch dendritisch, moos- oder schilfartig sind. Helwig hat[2]) diese Krystalle beobachtet. Liessen wir längere Zeit an der Luft stehen, so trat eine Zersetzung ein. Die Säulen wurden wie zerfetzt. Allmählig gingen aus ihnen neben amorphen gelblichen Massen Reihen von Krystallen hervor, die würfelförmig oder octaëdrisch oder tetraëdrisch, oft kreuz- oder dolchförmig waren, auf das polarisirte Licht nicht wirkten und denen entsprachen, welche Erhard als dem salzsauren Coniin eigenthümlich abbildet.

Flückiger macht darauf aufmerksam, dass, wenn man auf einem Uhrgläschen ätherische Coniinlösung (1 : 5) aufstellt, dann das Glas mit Filtrirpapier bedeckt, auf dieses aber in einem zweiten Uhrglase etwas Bromwasser setzt, während das Ganze mit einem Becherglase bedeckt ist, bald nadelförmige Krystalle von Coniinbromhydrat beobachtet werden, die ähnlich dem Chlorhydrat auf polar. Licht wirken. Nimmt man statt Bromwasser Salzsäure, so entstehen ähnliche Kryst. des Hydrochlorides. Nicotin gibt auch die Krystalle mit Br. nicht. Wird eine wässrige Lösung dieser Coniinsalze mit MgO und CS^2 geschüttelt, so wird letzterer gelb. Nicotin giebt auch diese Reaction nicht. Dass Coniin (als Propylpiperidin) Lignin haltende Substanzen besonders bei Gegenwart von

[1]) Künstlich dargestelltes Paraconiin nach Schiff 0,893—0,895. Dieses scheint in warmem Wasser etwas leichter löslich zu sein und ist optisch inactiv, während das aus Conium dargestellte $[\alpha]$ j = 15,6 nach Rechts dreht.

[2]) Das Mikroskop in der Toxicologie. Taf. XVI. Fig. 1.

[3]) Neues Jahrbuch für Pharm. Bd. 25 (1866), Taf. I, Fig. 2.

Salz- oder verd. Schwefelsäure, gelb färbt, haben W. Hofmann und Nickel angegeben.

Beim Verdunsten wässriger Coniinlösung mit Schwefelsäure bei 20—30° erhält man anfangs ebenfalls nadelförmige Krystalle, erst später jene grossen blättrigen Krystallisationen, welche Erhard (a. a. O. Taf. I, Fig. 4) abbildet und die man ähnlich auch aus sehr verdünnter Lösung von Ammoniumsulfat (und wenn sich das Coniin zersetzt hat) erlangen kann. Gleiches gilt auch von den Lösungen des Coniins mit verdünnter Phosphorsäure. Die Bilder, welche Erhard (Taf. II, Fig. I) als dem Coniinphosphat angehörend zeichnet, kann man auch nach Verdunstung wässriger Lösungen von Ammoniumphosphat gewinnen.

Leider haben wir noch immer kein charakteristisches Reagens für Coniin. Die Reactionen, die man bisher für dasselbe beschrieben hat, theilt dieses Alkaloid entweder mit einer grösseren Menge anderer Pflanzenbasen, oder sie sind wenig empfindlich und beanspruchen einen Aufwand an Material, den man bei gerichtlichen Untersuchungen nicht zu opfern vermag, oder sie kommen endlich gar nicht dem Coniin, sondern seinen Zersetzungsproducten und den Verunreinigungen zu. In die letztere Kategorie möchte ich z. B. die Reaction mit Salzsäure von 1,2 spec. Gew. rechnen. Je reiner das Coniin ist, um so weniger deutlich tritt die blaugrüne Färbung ein. Namentlich das mit Petroleumäther ausgeschüttelte Alkaloid kann zu ihr nicht dienen. In die zweite Kategorie gehören die Reactionen gegen wasserfreie Salzsäure, gegen Chlor, Jodsäure und Silbernitrat. Wir haben von ihnen, ebenso von der Coagulirarbeit des Albumins durch Coniin, keinen Gebrauch machen können. Von den Reactionen mit den wichtigeren **Gruppenreagentien** für Alkaloide wurde die Empfindlichkeitsgrenze festgestellt. Man fand, dass mit KWJ $^1/_{10}$ cc. wässriger schwefelsäurehaltiger Coniinlösung von 1:2000 starken orangerothen Niederschlag gab (1:6000 letzte Grenze der Reaction). Unter ähnlichen Umständen giebt PM bei 1:1000 starken gelblich gefärbten Niederschlag, KQJ, zu je $^1/_{10}$ cc. neutraler wässriger Lösung gesetzt, bewirkt bei 1:800 erkennbare Trübung. In schwefelsäurehaltiger Lösung war die Grenze der Empfindlichkeit bei etwa 1:800 erreicht. KKJ giebt bei 1:200 geringe Trübung; T trübt noch in 1:100 Lösungen schwach, $PtCl^4$ ebenso, falls die Lösung säurefrei ist. Die Empfindlichkeitsgrenze für $AuCl^3$ und $HgCl^2$ liegt unter 1:100, die für P (säurefreie Lösung) unter 1:50 (der Niederschlag wird später krystallinisch). Der Niederschlag ist in verd. Schwefelsäure löslich. Dagegen ist aber die Empfindlichkeit der Reaction mit JJK sehr bedeutend; die Grenze liegt über 1:10000. S. auch §. 347 und 349.

Bei den Untersuchungen thierischer Körpertheile haben wir dann das Coniin als dargethan betrachtet, wenn

1. beim Verdunsten der Petrolätherausschüttelung mit äther. Salzsäure ein Rückstand von makroskopisch oder mikroskopisch wahrnehmbaren nadel- oder säulenförmigen Krystallen blieb, die
2. das Licht doppelt brachen (vergl. übrigens §. 331 u. 347),
3. für sich oder angehaucht coniinartig rochen,
4. in $^1/_{10}$ cc. schwefelsäurehaltigen Wassers (1 : 30) gelöst, durch KWJ und PM wieder gefällt wurden.

Auch die Krystallinität des Niederschl. mit Kaliumquecksilberjodid muss berücksichtigt werden.

Das Aussehen des Rückstandes, welcher beim Verflüchtigen der *Nicotin*-Petroleumätherlösung mit Salzsäure bleibt, ist verschieden von dem des salzsauren Coniins. Quantitäten von 0,001 bis 0,0002 Grm. Nicotin, in Petroleumäther gelöst und dann mit Salzsäure ver-

dunstet, hinterlassen einen gelben *amorphen* Rückstand, der erst nach längerer Zeit krystallinisch wird und dann ähnlich quadratische, kreuz- oder dolchförmige Massen darbietet, wie das etwa in derselben Zeit sich zersetzende salzsaure Coniin. Auch sie rühren von einer Zersetzung des salzsauren Nicotins her, welches letztere, so lange es unverändert vorliegt, amorph ist.

Gegen die Gruppenreagentien zeigt Nicotin auch ein etwas abweichendes Verhalten. Im Allgemeinen wird es aus weit verdünnterer Lösung durch sie niedergeschlagen, wie das Coniin. Siehe oben §. 336[1]).

§. 338. Ist in einem käuflichen Coniin eine Beimengung von **Conydrin** vorhanden, so wird es mit ersterem abgeschieden. Sollte es reichlich vorliegen, so dürften sich mitunter beim Verdunsten der Petrolätherausschüttelung Krystalle zeigen. Wurde die Petrolätherausschüttelung mit Salzsäure verdunstet, so hinterblieben reichlich farblose Krystallisationen, ähnlich wie beim Coniin, nur dass hier mehr moos- und schilfartig gestaltete Massen zum Vorschein kommen. Nach 24stündigem Stehen waren die Krystalle noch nicht völlig zersetzt. Gegen KWJ, PM, JJK, KQJ verhielt sich das Conydrin dem Coniin ähnlich. **Methylconiin** verhält sich ganz wie das Coniin und wird gleichzeitig mit ihm abgeschieden und constatirt. Ich will namentlich hier noch bemerken, dass sein Geruch von dem des Coniins nicht zu unterscheiden ist, dass es wie Coniin auf Jod, P, T. PM, KWJ wirkt und gleichfalls durch $PtCl^4$ nicht gefällt wird.

Auch von **Aethyl- und Aethylmethylconiin** lässt sich gleiches sagen. Auch ihre Salzsäureverbindung wurde krystallinisch beobachtet. Der Geruch des Aethylconiins schien etwas abweichend von dem des Coniins zu sein, fast die Mitte haltend zwischen dem des Coniins und Nicotins.

§. 339. Will man eine Vergiftung mit Schierling constatiren, so möge man sich bemühen, im Objecte der Untersuchung die Blätter und die so charakteristisch gestalteten *Früchte der Pflanze* aufzufinden. (Vergl. Fig. 5.)

Fig. 5.



Lerchen und Wachteln sollen *gegen Coniin immun* sein und mit dem Fleische solcher Thiere, welche Coniumfrüchte genossen, sollen Vergiftungen vorgekommen sein. Grosse *Widerstandsfähigkeit gegen Nicotin* sollen Wiederkäuer (Ziegen, Schafe) zeigen.

Häufiger ist auf **Ptomaine** hingewiesen worden, welche dem Coniin oder Nicotin ähnlich sind (§. 229), meistens sollen nur die chemischen, einmal aber chemische und physiol. Eigenthümlichkeiten an diese Alkaloide, namentlich Coniin, erinnert haben. Es handelt sich hier also jedenfalls um verschiedene amidische Substanzen, unter denen in einigen Fällen das *Cadaverin* erkannt werden kann. Dieses (Pentamethylendiamin) ist nach Kobert[2]) als Salz fast wirkungslos, als freie Basis hat es irritirende Eigenschaften. Erwiesen ist von ihm, wie schon früher gesagt, dass es häufig nach Cholin in faulem Fleisch, überhaupt bei Zersetzungen (auch im lebenden Körper) unter Einfluss von Mikroorganismen (Finkler-Prior's Bac, Cholerabaccillen), im Harn

---

[1]) Das *Alkaloid des Piments* hinterblieb mit Salzsäure amorph. Die Gruppenreagentien fällten dasselbe meistens, nur Gerbs. und Platinchlorid gaben in verd. Lösungen keinen Niederschlag. Fröhde's Reagens färbte nicht (§ 291 Anm.).

[2]) Therap. Monatsh. Jg. 1891. Febr.

bei Cystinurie etc. vorkommt neben Putrescin (Udransky und Baumann). Dieses Cadaverin ist bei gew. Temp. flüssig, leichtflüchtig, coniinartig riechend. Seine HCl-Verb. ist in abs. Alkohol lösl., seine $PtCl^4$-Verb. soll rhombisch, seine $AuCl^3$-Verb. in Nadeln kryst. PW fällt weiss, der Niederschl. ist im Uebersch. löslich. PM, KWJ, JJK, Jodjodwasserstoffsäure, P. geben kryst. Niederschläge, Ferricyank. und Fe^2Cl^6 schwache Bläuung, SO^4H^2 und $K^2Cr^2O^7$ vorübergehend rothbraune Färbung. Die HCl-Verb. bildet bei rascher Dest. Piperidin (vergl. §. 331). Ein von Schwanert isolirtes Leichenconiin hat mit Fröhde's Reag. beim Erwärmen Blaufärbung geliefert.

§. **340** Eine **Unterscheidung** des *Nicotins* und *Coniins* von denjenigen Alkaloiden, welche wie sie aus alkalischer wässriger Lösung durch Petroläther aufgenommen werden, d. h. besonders vom *Strychnin*, *Brucin*, *Chinin*, *Emetin*, *Veratrin*, *Sabadillin* bietet wegen der Verschiedenheit in den physikalischen Eigenschaften keine Schwierigkeiten dar. Auch eine Trennung ist, wenigstens bei dem in Wasser leicht löslichen *Nicotin*, leicht auszuführen. *Coniin* ist nun allerdings in Wasser schwerer löslich, doch würde auch hier noch eine Trennung durch dieses Mittel versucht werden können. Uebrigens könnte *Coniin* vom *Strychnin* und *Brucin* auch durch absoluten Aether, vom *Chinin*, *Veratridin* und *Sabadillin* durch kalten Petroläther isolirt werden.

§. **341.** Auch das **Lobeliin** hat Zalewsky mit dem Coniin verglichen. Die mit Herba und Semen Lobeliae und deren Präparaten beobachteten Vergiftungen sind durch den Lobeliingehalt z. Th. zu erklären[1]).

Auch hier war durch Ausschütteln der sauren Lösung mit Benzol kein Alkaloid zu gewinnen, wohl aber durch Ausschütteln der ammoniakalisch gemachten Flüssigkeit mit Petroläther oder Aether. Beim Verdunsten der Petrolätherausschüttelung bei ca. 20° blieb ein Rückstand, der schwach dem Kraute ähnlich roch und, feucht, schwach alkalisch reagirte. Wurde wie beim Coniin mit Salzsäure verdunstet, so blieben gelblich amorphe Massen. Es fand sich hier demnach Uebereinstimmung mit dem Nicotin und ein Unterschied zwischen Coniin und Lobeliin. Wurde das zurückbleibende salzsaure Lobeliin sogleich wieder in säurehaltigem Wasser gelöst, so liefert KQJ, KWJ, PM deutliche Niederschläge.

In der Lösung mit reinem Wasser entstand durch KKJ starker, milchweisser Niederschlag, T schwach schmutziggelbe Trübung, $PtCl^4$ in saurer Lösung bei 1 : 100 Trübung, in säurefreier Niederschlag, durch $AuCl^3$ geringe, gelbliche Trübung, $HgCl^2$ gelblicher, im Ueberschusse des Reagens löslicher Niederschlag, JJK starkes rothbraunes Präcipitat, Kaliumbichromat sogleich starker, gelber Niederschlag, P intensiv gelb gefärbter Niederschlag. (S. auch §. 347 und 349).

---

[1]) Vergl. Taylor, „die Gifte". Deutsche Ausg. Bd. 3, p. 379 und Ott in der Philadelphia Med. Times Jg. 1875—76, ferner Dreser (s. u.). — In der Lobelia nicotianaefolia konnte Baron Rosen ein dem Lobeliin in Wirkung und Reactionen entsprechendes Alkaloid isoliren, daneben aber auch noch einen stark wirkenden festen alkaloidischen Bestandtheil, der durch Chloroform ausgeschüttelt werden kann. Letzteren fand Thugutt auch in der Lobelia inflata. Er unterscheidet sich durch leichte Krystallisirbarkeit seines Hydrochlorates vom gew. Lobeliin. Beide Basen geben schwer lösliche Hydrobromate und -jodate, die durch Brom- und Jodkalium gefällt werden können. Das Platinsalz des Lobeliins erhielt Thugutt regulär krystallisirend, das der zweiten Base fand er in Aetheralkohol, schwerer in Alkohol und Chloroform löslich. Dreser bestreitet die Anwesenheit dieses Alkal. in Lob. inflata (Arch. f. exp. Path. Jg. 1890 p. 237), ich muss aber auf Grundlage von Thugutt's Versuchen die Angabe aufrecht erhalten.

Nach Paschkis und Smita giebt Lobeliin bei der Zersetzung mit Kaliumhypermanganat in alkalischer Lösung Benzoesäure als Zersetzungsproduct.

Untersucht man den Petr.-Rückstand nach Verarbeitung von Kraut (reines Lobeliin giebt die Reaction nicht) mit *Fröhde's Reagens*, so zeigt sich nach etwa zwei Minuten eine violette Färbung, welche allmählig (in 1 bis 2 Stunden) an Intensität zunimmt und später in Braun und Gelb übergeht. Vor einer Verwechselung des Lobeliins mit dem Coniin schützt namentlich das Verhalten gegen Kaliumbichromat und gegen P. (Siehe auch die Anm. auf p. 286).

§. **342.** Ferner möge hier des **Sparteins** gedacht sein. Einige Vergiftungsversuche mit demselben hat *Mitchels* veröffentlicht[1]), ein genaueres Studium der physiologischen Wirkungen dieses Alkaloides verdanken wir Fick.[2]) Die chemischen Charaktere des Giftes sind namentlich von Stenhouse[3]) und Mills[4]) studirt worden. Auch Spartein wird wie Coniin abgeschieden. Zum Unterschiede von letzterem dient die Fällbarkeit des Sparteins durch Quecksilber- und Platinchlorid und die Nichtkrystallinität seiner Salzsäureverbindung. Vom Nicotin unterscheidet es sich dadurch, dass seine Salzsäureverbindung geruchlos ist, auch das freie Alkaloid nur geringen anilinartigen Geruch entwickelt. Nach Grandval und Valser wird Spartein mit wenig Schwefelammon orange gefärbt. Der Niederschlag mit JJK ist anfangs braun und wird später schwarz und kryst., versetzt man mit kleinen Mengen von Bromwasser, so entsteht ein Niederschlag, der sich beim Umschütteln löst, mit mehr Br aber wiederkehrt. Mit $HgCl^2$ und $HgBr^2$ giebt es bei Gegenwart kleiner Mengen HCl einen kryst. Niederschlag, auch mit Ferro- und Ferricyankalium enstehen kryst. Niederschläge. T, P und $PtCl^4$ fällen aus ziemlich verdünnter Lösung und Kaliumjodat färbt braun, wenn man es mit wenig Wasser und dem Sulfat des Sparteins verreibt (Flückiger).

Lupinenalkaloide.

§. **343.** Siewert[5]) glaubte s. Z. Methylconiin in den Samen von Lupinus luteus aufgefunden zu haben. Später wurde angenommen, dass eines der in dieser Pflanze vorhandenen flücht. Alkaloide, **Lupinidin** = $C^8H^{15}N$, nur durch ein Minus von 2 H vom Coniin ($C^8H^{17}N$) verschieden sei. Zugleich wies Baumert[6]) noch dessen Hydrat und das feste **Lupinin** im L. luteus nach. Letzterer Name war aber inzwischen von Schulze und Barbieri [7]) einem stickstofffreien Glycoside der Lupinen, von dem sie behaupteten, es veranlasse die Lupinose der Schafe, beigelegt worden. Letzteren nennt Arnold **Lupinotoxin**. Im Samen von Lupinus albus fanden dann Campani und Betelli ein flüchtiges und flüssiges Alkaloid, welches bei Fröschen giftig wirkt[8]). Weitere Unters. über dieses stellte Soldaini an.

[1]) Philosoph. Transact. T. II, p. 422 (1861).

[2]) Arch. f. experim. Path. u. Pharmakol. Bd. 1, p. 397 (1874) und „Ueber die phys. Wirkungen des Sparteins“. Diss. Dorpat 1873.

[3]) Annal. d. Ch. u. Ph. Bd. 78, p. 15 (1851).

[4]) Ib. Bd. 125, p. 71 (1863).

[5]) Vergl. auch Beyer in Landw. Vers.-Stat. Bd. 14 (1871) und Arch. f. Pharm. Jg. 1872, Bd. 1, p. 40.

[6]) Annal. d. Ch. u. Pharm. Bd. 224, p. 321 (1884).

[7]) Ber. d. d. ch. Ges. Jg. 1878, p. 2200 und Kühne, Ber. d. landw. Inst. der Univ. Halle. Jg. 1880, Nr. 2. Ferner Ber. d. d. ch. Ges. Jg. 1883, p. 461.

[8]) Gaz. chem. T. 11, p. 240. Arch. f. Pharm. Jg. 1892, p. 61 und 1893, p. 321.

Er wies nach, dass es die Zusammensetzung $C^{15}H^{24}N^2O$ besitzt, und dass es von einem krystall. Alk. gleicher Zusammensetzung begleitet sei. Auch Hagen und später Siebert hatten[1]) im Lupinus angustifolius ein flücht. Alkaloid aufgefunden, dem Siebert die gleiche Formel zuspricht und das er **Lupanin** nennt. Wieweit die aus verschiedenen Lupinusarten isolirten flüssigen Alkaloide unter einander übereinstimmen, das zu entscheiden bleibt weiteren Vers. vorbehalten, jedenfalls ist es wichtig, dass in allen bisher untersuchten Lupinen ein flüchtiges an Coniin erinnerndes und daneben wenigstens in einzelnen auch noch ein ihm isomeres kryst. Alkaloid vorkommt. Es wird das immerhin beim Nachweis einer Lupinenvergiftung (nur bei Thieren beobachtet) in Betracht zu ziehen sein, selbst angesichts der Thatsache, dass diese Alkaloide die Lupinose *nicht* veranlassen[2]). Ueber letzteres Gift sind wir immer noch nicht genügend unterrichtet, denn Kobert fand auch das Lupinotoxin Arnolds[3]) wirkungslos.

Es mag hier in Kürze das excerpirt werden, was Soldaini über seine beiden Lupinenalkaloide sagt. Beide konnte er durch warmes Petrolbenzin aufnehmen und in kaltem Petroläther war namentlich das flüssige löslich, so dass dadurch eine Trennung möglich. Das *kryst.* Alkaloid schmilzt bei 99°, es ist leichtl. in Wasser, Alkohol, Aether, Chlorof., weniger in Benzol. Gute Farbenreactionen giebt es nicht (nur in Fröhde's Reag. ist vorübergehende rothe Färbung bemerkt). Mit Ferricyank. und Fe^2Cl^6 wurde keine Blaufärbung bemerkt, mit PM entsteht ein gelber Niederschlag, den NH^3 blau löst. Die meisten Fällungsmittel (auch Bromwasser) fällen bei starker Verdünnung, $PtCl^4$ aber nicht. Gegen Schwefelammon wirkt es wie Spartein. Das flüssige Alkaloid besitzt Fluorescenz in Grün. Es riecht schwach spermaartig, mit HCl giebt es eine kryst. Verbindung, zersetzt sich übrigens leicht und scheint in d. kryst. Alkaloid übergehen zu können.

Flüchtige amidische Substanzen der Fettreihe.

§. 344. Es mögen hier einige **flüchtige Amide der Fettreihe** kurz aufgeführt werden, welche als Theile von Pflanzen oder als Producte einer Zersetzung thierischer Substanzen Interesse haben. Dass eine grosse Anzahl solcher Verbindungen bei der **Fäulniss in Leichen und Nahrungsmitteln** sich bilden können, ist schon in §. 229 ff. gesagt worden. Folgende Aminverbindungen kommen dabei wohl vorzugsweise in Betracht:

Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Butyl-, Amyl-, Isoamyl-, Hexylamin, Dimethyl- und Diäthylamin, Trimethylamin, Aethylidendiamin, Putrescin = Tetramethylendiamin, Cadaverin = Pentamethylendiamin und die isomeren Neuridin und Saprin. Sind schon von diesen letzterwähnten einzelne als schwer- oder nichtflüchtig zu bezeichnen, so können wir hier auch gleich noch einige complicirte zusammengesetzte Fettamide anreihen, welche gleichfalls als Fäulnissproducte thier. und pflanz. Subst. für uns Interesse haben und welche bei der Zersetzung leicht einfachere Amide (Trimethylamin) bilden: ich nenne hier namentlich noch das Cholin, Neurin, Muscarin, Mytilotoxin.

§. 345. Ueber den **Nachweis** dieser Substanzen ist wenig bekannt. Etwa folgendes liesse sich hier darüber sagen:

Trimethylamin geht bei Vornahme derselben Procedur wie beim Coniin leicht in Petroläther über. Sein Verdunstungsrückstand hat den so sehr

---

[1]) Arch. f. Pharm. Jg. 1891, p. 531.

[2]) Vergl. Löwenthal „Phys. und Tox. der Lupinenalkaloide". Diss. Königsberg 1888 und Raimondi in d. Annal. di Chim. e di Farm. Jg. 1890, p. 109.

[3]) Kühn nennt d. wirks. Best. „Ictrogen".

charakteristischen Geruch der Base und hinterlässt mit Salzsäure Krystalle. Erst in 1 proc. Lösungen des Hydrochlorates bewirken JJK und KWJ Niederschläge. Die Krystalle des salzsauren Trimethylamins wirken ähnlich auf polarisirtes Licht wie die des Coniinchlorhydrates. *Propylamin* geht nur sparsam in Petroläther aus alkalischer Lösung über, reichlicher in Benzol und Chloroform. Die unter Zusatz von äther. Salzsäure gewonnenen Rückstände der Ausschüttelungen waren amorph. *Dimethylamin* verhielt sich ähnlich, aus 1 proc. Lösung des Chlorhydrates fällte KWJ ziegelrothen Niederschlag. *Methylamin*, das auch wegen seiner Identität mit dem *Mercurialin* uns interessirt[1]), kann aus alk. Lösung durch Petroläther, Benzol und Chloroform ausgeschüttelt werden, wird aber seiner Leichtflüchtigkeit halber nur dann beim Verdunsten, und zwar amorph erhalten, wenn man Salzsäure hinzubringt. Das Hydrochlorat soll sonst regulär krystallisiren, das Platindoppelsalz in Wasser leichtlöslich, in Alkohol und Aether schwerlöslich sein. Das Pikrinat ist in Wasser leichtlöslich. JJK bewirkt in Wasserlösungen des Hydrochlorates schwärzlichen, KWJ anfangs ziegelrothen, dann orange Niederschlag, KQJ weissen Niederschlag. *Triäthylamin* wird gleichfalls nur aus alkalischer Lösung durch Petroläther, Benzol, Chloroform, ausgeschüttelt; mit äther. Salzsäure giebt es nadelförmige, doppelbrechende Krystalle, deren 1 proc. Lösung mit JJK, KWJ, KQJ Niederschläge bilden. *Diäthylamin* geht aus alkal. Lösung in Petroläther und Benzol, reichlicher in Chloroform über. Die Salzsäureverbindung war nicht oder nur undeutlich krystallisirt. Mit JJK gab es in 1 proc. Lösung Niederschlag. *Aethylamin* verhält sich beim Ausschütteln dem vorigen ähnlich, die Salzsäureverbindung ist nadelförmig, doppelbrechend. Gegen JJK, KWJ, KQJ verhält es sich dem Methylamin ähnlich.

Amylamin verhielt sich beim Ausschütteln wie Diäthylamin, gab aber in 1 proc. Lösungen mit den wichtigeren Gruppenreagentien keine Niederschläge. *Diamylamin* war dem Triäthylamin ähnlich und gab auch (1 %) mit KKJ und PM Niederschläge.

Die Mehrzahl der eben erwähnten Amide werden in Petrolätherlösungen (ca. 1 %) durch äther. Salzsäure (10 %) gefällt, manche aber durch einen Ueberschuss der letzteren wieder gelöst (Propylamin, Diäthylamin, Dimethylamin, Amylamin, auch Piperidin, Nicotin, Coniin). Schwerlöslich ist im Ueberschuss äther. Salzsäure der Niederschlag des Diamylamins. Das Präcipitat des Trimethylamins wird bald schön krystallinisch, ebenso das des Amylamins und (langsam) das des Anilins. In 2 cc. einer 1 proc. Lösung in Petroläther bewirkt conc. äther. Lösung von P. (1—2 Tropfen, nicht mehr, weil reiner Petroläther aus solcher Lösung P. in fast farblosen Krystallen ausscheidet) gelbe Präcipitate, die ich beim Triäthylamin, Trimethylamin, Propylamin pulverig oder klumpig, beim Diäthylamin, Dimethylamin, Nicotin und Coniin harzig und an den Wandungen des Reagensglases klebend, beim Amylamin, Diamylamin schön nadelförmig, beim Piperidin und Anilin fein krystallisirt beobachtete. Mit einer Lösung von Pikrinsäure in Petroläther waren die Resultate ähnlich, aber die Niederschläge geringer; sie blieben beim Amyl- und Diamylamin aus. Beim Lobeliin habe ich so einen flockigen Niederschlag erhalten. Wurden solche Mischungen mit P. verdunstet, so war der Rückstand beim Coniin, Nicotin, Lobeliin amorph, tropfenförmig, der des Anilins mitunter feinkrystallinisch, der des Trimethylamins deutlich krystallisirt (dreiseitige Platten), auch der des Piperidins feinkrystallinisch.

---

[1]) Eine Vergiftung von Hühnern mit dem Kraute der Mercurialis annua, das wohl noch einen bisher unbekannten gift. Bestandth. enthält, vergl. Arch. f. Pharm. Jg. 1886, p. 799, ferner Med. Centrbl. Jg. 1869, p. 432.

§. 346. **Cholin** interessirt uns auch als normaler Bestandtheil vieler Pflanzen, als Begleiter mancher Alkaloide. Man hat es in Atropin und Hyoscyamin führenden Pflanzen, in Pilzen (Boletus luridus, Amanita pantherina, Helvella esculenta?), Bucheckern, Baumwollensamen, Erbsen [1]), Flores Sambuci etc. aufgefunden. Cholin wird aus Wasserlösung durch $PtCl^4$ nicht gefällt, giebt aber mit diesem ein röthlich gefärbtes, in Alkohol schwerlösliches Platinsalz mit 31,9 % Pt. Beim Erhitzen mit Silberoxyd giebt es den charakteristischen Geruch des Trimethylamins. Durch sehr conc. Lösung von KQJ (mit Ueberschuss von Jodquecksilber) wird Cholin citronengelb gefällt. Für gewöhnlich wird es durch JJK, KWJ und T nicht, wohl aber durch PW gefällt, aus der Luft absorbirt es CO^2. Es wirkt schwach giftig, soll aus alkal. Lös. in Chlorof. übergehen, jedenfalls liess es sich ebenso wie **Guanidin** durch Petroläther und Benzol *weder aus saurer, noch aus alkalischer Lösung ausschütteln*, Guanidin auch nicht durch Chloroform. Ebenso verhielt sich **Neurin.** Vom stark giftigen **Neurin** bemerke ich, dass es in Lösungen 1 : 10000 mit JJK und KWJ Niederschläge, mit KQJ Trübungen giebt, dass es ferner in Lösungen 1 : 1000 durch PW, KKJ, T gefällt wird und bei 1 : 100 mit P (wässrige Lösung) innerhalb einiger Minuten einen krystallinischen Niederschlag bildet. Auch mit den früher besprochenen Aminen der Fettgruppe sind Reactionen mit den übrigen wichtigen Gruppenreagentien versucht, aber nur mit denjenigen, welche oben ausdrücklich erwähnt wurden, wurden, und zwar in *säurefreien* Lösungen 1 : 100, Niederschläge erhalten. Darin besteht immerhin ein recht bedeutender Unterschied zwischen ihnen und dem Nicotin. Für den Nachweis des Coniins, dessen Niederschläge mit den meisten Gruppenreagentien nicht eben schwerlöslich, ist es bedenklich, dass die mit ätherischer Salzsäure erlangten Rückstände der Ausschüttelungen bei mehreren Aminen der Fettreihe ähnliche Krystallisationen und gleiches Verhalten gegen polarisirtes Licht zeigen.

§. 347. **Neuridin** ist unlöslich in absolutem Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, soll aber aus Gemischen mit thierischen Substanzen durch die drei letztgenannten Flüssigkeiten ausgeschüttelt werden. Es soll fällbar durch PM, PW, Pikr., KWJ, $AuCl^3$ sein, nicht durch $HgCl^2$, JJK, JJW, Tan, HQJ gefällt werden und in Mischungen von Kaliumeisencyanid und Fe^2Cl^6 nicht Berlinerblau abscheiden. Es gilt für ungiftig. [2])

Gadinin soll durch $AuCl^3$ nicht, wohl aber durch $PtCl^4$, PW, PM, Pikr. gefällt werden. Es ist giftig und kommt in gift. Fischen vor.

Cadaverin (vergl. §. 339).

Putrescin soll gleichfalls flüssig und flüchtig, von spermaartigem Geruch sein, ebenso wie Cadaverin Kohlensäure aus der Luft aufnehmen und eine in abs. Alkohol unlösliche krystallinische Salzsäureverbindung liefern. Sein Platindoppelchlorid soll in Wasser schwer löslich sein und sechsseitige Blättchen bilden, auch das Golddoppelsalz soll krystallinisch sein. P wird durch PW, PM, KWJ, KQJ, JJK, JJH, Pikr. gefällt und die fünf letztgenannten Reagentien sollen krystallinische Niederschläge liefern. Es ist nicht giftig [3]).

Saprin wird als flüchtig, dem Cadaverin isomer beschrieben. Sein Platindoppelchlorid soll spiessige Krystalle bilden, leichter löslich in Wasser als die beim Cadaverin erhaltenen; die Salzsäureverbindung wurde in nicht zerfl. Nadeln gewonnen, die Goldverbindung nicht dargestellt. Mit SO^4H^2 und $K^2Cr^2O^7$ soll Saprin nicht rothbraun werden. Es ist nicht giftig.

---

[1]) Welche auch das zuerst in Trigonella foenum graecum, dann in Cannabis sativa aufgefundene Trigonellin (Methylbetain der Nicotiansäure) enthalten.

[2]) Beckurts konnte in gift. Schinken, nach dessen Genuss 2 Menschen starben, nur Neuridin nachweisen.

[3]) Ber. d. d. ch. Ges. Jg. 1888 p. 2938.

Mydalein aus Menschenleichen (nach ca. 3 wöchentlicher Fäulniss) soll eine schwer kryst. Salzsäureverbindung, ein in Büscheln und Nadeln kryst. Platindoppelsalz, in Tropfen sich abscheidendes Goldsalz bilden, mit PM gelben, PW weissen, im Ueberschuss löslichen, mit KQJ in gelben Tropfen sich ausscheidenden Niederschlag geben, mit KWJ, JJK, JJH braune ölige Tropfen, mit Pikr. gelbe ölige Tropfen ausscheiden und mit Kaliumeisencyanid und Fe^2Cl^6 blauen Niederschlag bilden.

Mydin soll stark in der Eisenmischung reduciren, mit Salzsäure farblose Blättchen, mit Pikr. Prismen bilden. SP 195°. Es gilt für ungiftig.

Mydatoxin wurde syrupös erhalten, soll aber im Vacuum Krystalle bilden; es reagirt alkalisch, es ist in Alkohol und Aether unlöslich. Sein Platindoppelsalz soll löslich, bei 193° schmelzend sein. Es soll aus der Eisenmischung schnell Berlinerblau abscheiden. Es ist giftig, aber nicht starkwirkend.

Tyrotoxicon *(Tyrotoxin)* soll krystallinisch, in Wasser, Chloroform, Alkohol löslich, in Aether schwerlöslich[1]), bei Siedehitze mit Wasserdämpfen flüchtig sein, aus der Eisenmischung Berlinerblau, aus Jodsäure Jod abscheiden und durch die gewöhnlichen Fällungsmittel nicht fällbar sein. Tyrotoxin soll unter Einfluss von Buttersäureferment auch in Milch und Sahne entstehen können und es ist deshalb zur Erklärung von Vergiftungen mit verdorbenen Milch- und Sahnespeisen etc. herangezogen worden. Im Allgemeinen lässt sich hiegegen gewiss nichts einwenden, wenn man aber auch Vergiftungen mit *Vanilleeis*, die ja häufiger beobachtet sind, hiedurch erklären will, so muss doch wohl noch weiter untersucht werden, ob nicht die Mehrzahl dieser durch schlechte Vanille — etwa mangelhaft fermentirte Früchte — etc. veranlasst sind.

Vaughan sucht das Tyrotoxin, weil es mit einer Mischung aus SO^4H^2 und Phenol (gl. Th.) sich grün färbt, mit dem ähnlich reagirenden Diazobenzol zu identificiren[2]), dessen Wirkungen aber nach Kobert sich nicht mit denen des Tyrotoxins decken.

Ueber **Tetanin** liegt noch keine eingehendere Mittheilung vor, das neben demselben durch Nicolaier entdeckte krampferzeugende Ptomain ($C^5H^{11}N$) wird als flüchtig, durch PW, PM, KWJ fällbar beschrieben. Es soll mit letzterem Reagens krystallinischen Niederschlag, mit Pikr. leichtlösliche Nadeln bilden.

Methylguanidin ist zerfliesslich, stark alkalisch, giebt mit Kalilauge Ammoniak und Methylamin. **Guanidin** ist gleichfalls stark alkalisch, Kohlensäure aus der Luft aufnehmend. Es giebt mit Silbernitrat und Goldchlorid krystallinische Doppelverbindungen und wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Bildung von Kohlensäure und Ammoniak, durch Kochen mit Alkalien in NH^3 und Harnstoff zersetzt.

Durch Nesslers Reagens wird **Guanidin** aus wässriger Lösung weiss gefällt (1 : 50,000), durch Pikrins. wird selbst bei Verdünnung 1 : 1000 ein gelber Niederschlag gefällt, lösl. in der Wärme, aber beim Erkalten in nadelförm. Kryst. wiederkehrend.[3]) PW fällt aus 5 % Lös. stark, aus

---

[1]) Es wird aber mit Fett durch Aether aus Käse extrahiert. Siehe auch Lepierre Journ. de Pharm. et de Chim. T. 10 p. 524 (1893).

[2]) a. a. O. Ueber ein neues Ptomatin des Käse, das bei Meerschweinchen Diarrhoe bewirkt, aber subcutan nicht giftig ist, siehe Lepierre in Compt. rend. T. 118 p. 476 (1894).

[3]) Abbild. siehe Jordan „Wirkungsweise zweier Derivate d. Guanidins". Diss. Dorpat 1892. Ibid. s. über *Amidoguanidin* u. *Benzalamidoguanidin*. Ersteres theilt die React. des Guanidins mit PW und Pikrins., unterscheidet sich aber durch stark reduc. Wirkungen. Es reducirt $AuCl^3$ bei 1 : 320,000, Kaliumhypermanganat bei 1 : 260,000, $AgNO^3$ bei 1 : 130,000,

1 % schwach. Gergens und Baumann fanden, dass Guanidin im Körper grossentheils zersetzt und nur in geringer Menge mit dem Harn ausgeschieden wird (und zu ähnlichen Resultaten gelangte Jordan beim Amidoguanidin und Benzalamidoguanidin. Jordan konnte die beiden letzteren durch Chloroform ausschütteln). Ueber die Methode Guanidin in Harn nachzuweisen vergl. Gergens und Baumann.[1])

Einige Worte mögen hier ferner noch Platz finden über das als Medicament verwendete **Urethan** (Aethylcarbamid). Dasselbe ist leichtl. in Wasser, Aether u. Chloroform und kann durch diese ausgeschüttelt werden. Bei 50° schmilzt, bei 180° siedet es. Mit Alkalien erwärmt, entwickelt es den Geruch nach NH^3. Mit Jod u. verdünnter Alkalilauge bildet es Jodoform. Jacquemain erkennt das durch Aether ausgeschüttelte Urethan, indem er zur Wasserlösung Kaliumcarbonat und dann tropfenweise Quecksilberchlorid zugiebt, wobei der anfänglich gelbe Niederschlag beim Schütteln weiss werden soll. Auch beim Schütteln einer Urethanlösung mit feuchtem gelbem HgO beobachtet er ein Weisswerden desselben.

Zur Erkennung des als Medicament benutzten **Piperazins** (Diaethylendiamin) dient, dass es in Wasser, Aether, Chlorof. lösl., bei 107° schmelzend, bei 145°—146° siedend, alkalisch reagirend ist, mit Nesslers Reag. weissen, Kupfersulfat blauen, Mercurinitrat u. Cadmiumchlorid weissen, mit Silbernitrat keinen Niederschlag giebt. Es entfärbt Bromwasser u. giebt mit übersch. JJK gelblichbraunen Niederschlag. P, KQJ, KWJ, KKJ, $HgCl^2$, P fällen und letzterer Niederschlag ist bald krystallin. (1 : 2000). $AuCl^3$ giebt rothen, PM gelben, bald blau werdenden Niederschlag. Piperazin reduc. in Wasserlösung Kaliumhypermanganat und schwärzt Calomel. Es wird am Besten durch Chlorof. aus alkal. Lös. ausgeschüttelt.

§. 348. Vielleicht, dass sich an diese Basen auch einige flüchtige amidische Substanzen anreihen, welche man z. B. aus **Sarracinia purpurea, Capsicum, Mutterkorn** (aus dem leicht Methylamin abgeschieden werden kann) ausgeschüttelt hat.

Aus der *Sarracinia*[2]) erhielt ich nach der beim Coniin besprochenen Methode kryst. HCl-Verb, mit PCl^4, KWJ, JJK fällbar.

Durch die von Felletár[3]) publicirte Entdeckung eines flüchtigen Alkaloides in *Capsicum annuum* sah ich mich veranlasst, auch letztere Drogue nach der zum Aufsuchen des Coniins benutzten Methode zu bearbeiten. Ich erhielt bei saurer Ausschüttel. mit Petrolaether (reichlicher mit Benzol und Chlorof.) das „*scharfe hautröthende Weichharz*", welchem man früher den Namen „Capsicin" beigelegt hatte. Auch in Amylalkohol ging dieser und ausserdem ein anderer Stoff über, welcher conc. SO^4H^2 und Fröhde's Reagens allmählig röthlich färbte. Aus den alkalisch gemachten Auszügen nahm Petroläther ein coniinartig riechendes Alkaloid auf. Wurde der Petroläther nach Zugabe von HCl verflüchtigt, so hinterliess er krystallinische Massen (kreuz- und dolchförmig), wie sie den Zersetzungsproducten des salzsauren Coniins zukommen. Die salzsaure Verbindung des Capsicumalkaloides wird durch $HgCl^2$, KWJ, KQJ, JJK, $AuCl^3$ deutlich, aber in verdünnter Lösung nicht durch $PtCl^4$ und durch T gefällt. Fröhde's Reagens färbt sich mit derselben nicht. Vom Anilin würde die Reaction

---

Fehl. Lösung 1 : 40,000. Aus Nesslers Reag. scheidet es bis 1 : 10,000 schwarzen, bis 1 : 320,000 gelbrothen Niederschlag aus Benzalamidoguanidin gab gleichfalls die React. mit Pikrin u. PW. Durch KQJ konnte Jordan es aus Lösungen 1 : 10,000, durch $HgCl^2$ bei 3/4 %, durch $PtCl^4$ bei 1/2 % Lösung fällen. Es reducirte wie das vorige, gab aber mit Nesslers Reag. gelben Niederschlag (1 : 80,000).

1) Arch. f. Physiol. Jg. 1876 p. 205.
2) Pharm. Ztschr. f. Russl. Jahrg. 2, p. 317.
3) Vjschr. f, pr. Pharm. Bd. 17, p. 360.

desselben gegen Chlorkalk und Schwefelsäure + chromsaures Kali unterscheiden lassen. Die Erfahrung, dass Capsicumfrüchte beim Ausschütteln ihrer mit Schwefelsäure angesäuerten Auszüge mit Petroläther, Benzol etc. den scharfen Stoff, beim Ausschütteln der alkalisch gemachten mit Petroleumäther den alkaloidischen Bestandtheil abgegeben, wird vielleicht zu analytischen Zwecken, z. B. zur Untersuchung von Schnäpsen etc., benutzt werden können, trotzdem das flüchtige Alkaloid selbst an den Wirkungen der Frucht wohl kaum betheiligt ist.

Muscarin und andere Pilzgifte, Mutterkorn.

§. **349.** Das **Muscarin**, auf welches man einen Theil der mit Fliegenpilz, *Amanita muscaria*, erzielten Vergiftungsymptome zurückführt, und welchem von Jaoka auch die Vergiftungen mit Amanita pantherina zugeschrieben werden, ist vielleicht auch in Amanita mapa, Boletus luridus Schäff. und B. satanas vorhanden. Wie in §. 229 angegeben wurde, ist es auch bei der Leichen-Fäulniss beobachtet worden und schliesst sich insofern und wegen seiner nahen chem. Beziehungen zu Cholin und Neurin an die im vorigen Abschnitt erwähnten Amide an.

Es ist ein stark alkalisch reagirender, in Wasser und abs. Alkohol leicht-, in Chloroform schwer-, in Aether unlöslicher Körper, der mit SO^4H^2 etc, keine Farbenreactionen liefert. Durch $HgCl^2$, KQJ, KWJ wird es anfangs amorph gefällt, doch werden die Niederschläge allmählig krystall. $AuCl^3$, PM, PW fällen amorph, T nur aus conc. Lösung des freien Amides, $PtCl^4$, JJK, Kaliumplatin- und Kaliumeisencyanur überhaupt nicht. Es kann durch Petroläther, Benzol, Chlorof. nicht ausgeschüttelt werden. Man muss also zum Zweck seiner Abscheidung Fällungen mit $HgCl^2$, KQJ, oder KWJ (§. 224) versuchen. Zum Nachweis wird man namentlich auf die phys. Reaction zu recurriren haben — Verlangsamung der Pulsfrequenz und des Blutdrucks, Stillstand des noch nicht gelähmten Herzens, Sehstörungen, mitunter Myose, bei Säugethieren Lungenödem etc. etc.[1])

Neben dem Muscarin kommen übrigens im Fliegenpilz und Amanita pantherina noch andere amidische Substanzen vor, so *Cholin (Amanitin)* und namentlich ein dem Atropin ähnlich wirkendes Agens, auf welches die rauschartigen Wirkungen dieser Pilze, die besonders auffallend in Nordsibirien etc. beobachtet werden, zurückzuführen sind. (Siehe namentl. die unten citirte Arbeit von Nothnagel).

Bei dem Fehlen charakt. chemischer Reactionen für den Nachweis einer Vergiftung mit Fliegenpilz mache ich hier nochmals auf das schon bei den Vorproben Gesagte (§ 15b) aufmerksam.

§. **350.** In manchen giftigen Pilzen hat man bisher vergeblich nach Muscarin etc. gesucht. Ihre Wirkungen — und das gilt namentlich von Amanita phalloides Fr. und ihren Varietäten A. virescens, citrina, candida etc. — sind auf ein Toxalbumin, dass **Phallin**, von Kobert zurückgeführt, welches ähnlich wie Ricin, Abrin etc. auf Blut wirkt, also Haemo- und Methaemoglobinurie verursacht, von dem aber chemische Reactionen, die wir zum Nachweis benutzen könnten, noch nicht bekannt sind.[2]) Das Gift hält sich auch beim Trocknen und Aufbewahren des Pilzes.

§. **351.** In noch anderen Pilzen, wie *Helvella esculenta Pers.*, der Lorchel, haben Boehm und Külz die **Helvellasäure** als giftiges Agens auf-

---

[1]) Vergl. Schmiedeberg und Koppe „Das Muscarin". Leipzig 1869, Rückert „Darst. u. Wirkung des Muscarins" Diss. Marburg 1872, Kobert Arch. f. exp. Path. Jg. 1886 p. 92 und „Intoxication", Nothnagel Arch. f. Pharm. Jg. 1894 H. 4.

[2]) Kobert Sitz.-Ber. d. Dorpater Naturf.-Ges. Jg. 1891 p. 585 und „Intoxicat." Ueber das Gift der *Collybia pupillin.* siehe Inoka im Chem. Ctrbl. Jg. 1893 II. p. 330.

gefunden, welche gleichfalls eine Auflösung von Blutkörperchen bewirkt, aber beim Trocknen des Pilzes verloren geht.[1])

Wenn Vergiftungen durch Pilze vorgekommen, wolle man auch beachten, dass auch in solchen, die als Nahrungsmittel vielfach gebraucht werden, leicht Fäulniss und Zersetzungen eintreten, durch welche giftige Ptomaine (Neurin etc.) entstehen.

§. 352. Wenn schon in §. 348 kurz des **Mutterkornes** (Claviceps purpurea Tul.) gedacht wurde, so wird hier der Ort sein noch etwas mehr über seine wirksamen Bestandtheile und die Art seines Nachweises anzuschliessen.

Die Wirkungen des *Mutterkornes* und seiner pharmaceutischen Präparate sind auf mehrere Bestandtheile desselben — Sclerotinsäure, Sphacelinsäure und Scleromucin, Ergotinin und Pikrosclerotin, Cornutin etc. zurückgeführt worden.[2]) Es scheint aber vorläufig unmöglich, die Nachweisung einer Vergiftung mit Mutterkorn auf die Abscheidung eines dieser aus Leichentheilen, resp. den Nachweis der Giftigkeit von Brod auf das Auffinden eines oder mehrerer der genannten Agentien zu basiren. Versuche, welche Brasche unternahm, um brauchbare Farbenreact. zu erlangen, hatten kein Resultat.

Dagegen treffen wir im Mutterkorne einzelne andere Stoffe, die mit grösserer Leichtigkeit aufgefunden werden können, wenigstens dort, wo ersteres für sich oder im Gemenge mit Mehl, im Brod verbacken u. s. w. vorliegt. Die eine dieser Substanzen, derer man sich namentlich früher bediente, um Mutterkorngehalt des Mehles zu ermitteln, ist das *Trimethylamin*, welches bei Einwirkung von kalter Kalilauge in Freiheit gesetzt wird. Der Versuch wurde meistens so eingerichtet, dass man die fragliche trockene Substanz in einem Reagensglase mit Kalilauge von 1,33 sp. Gew. mengte, das Gefäss, mit einem Kork verschlossen, etwa 10 Minuten bis $^1/_4$ Stunde stehen liess und sich nun davon überzeugte, ob der beschriebene Geruch eintrete. Zu bedenken ist dabei, dass auch andere organische Substanzen in Berührung mit Kalilauge Trimethylamin liefern, und dass, um einigermaassen sicher urtheilen zu können, z. B. Mehl mindestens $1^1/_4$ % Mutterkorn enthalten muss.

§. **353.** Bessere Resultate gewährt, wenigstens bei der **Untersuchung von Mehl,** eine andere Methode, welche auf die Nachweisung des *Erythrosclerotins* begründet ist. Dieses findet sich im Mutterkorn grossentheils in einer in Alkohol oder Wasser unlöslichen Verbindungsform, wird aber durch verd. SO^4H^2 frei und in Alkohol löslich gemacht. Es ist in Alkohollösung rothgelb gefärbt, wird auf Zusatz von Alkali schön purpurroth, lässt sich, wo es in sauren wässrigen Flüssigkeiten vorliegt, durch Aether ausschütteln und diesem wieder durch Schütteln mit wässriger Lösung von saurem kohlensaurem Natron entziehen. Mit Kalkwasser giebt Erythrosclerotin eine blaurothe, in Wasser schwer lösliche Ver-

---

[1]) Arch. f. exp. Path. Jg. 1885 p. 403, Ponfik im Arch. f. Path. Anat. Jg. 1882, p. 445, Bostroem Arch. f. klin. Med. Jg. 1886 p. 209 und Kobert a. a. O., Koppel a. a. O.

[2]) Vergl. Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jahrg. 4, p. 18, Jahrg. 6, p. 387, Jahrg. 22, p. 393, Pharm. Centralbl. Jahrg. 12, Nr. 33, Arch. f. exper. Pathol. und Pharmacol. B. 5, B. 6 und B. 18, Jahresb. der Pharmacognosie Jg. 1876, 1877, 1878, 1881—82, 1884 u. 1886, Kobert „Best. und Wirk. des Mutterkornes“ Leipzig 1884, desgl. Schmidt's Jahrb. Jg. 1879 B. 182 p. 129, Arb. des pharmacol. Inst. zu Dorpat B. 8 p. 108 (1892).

bindung, welche durch Essigsäure und Aether wieder zersetzt wird. Bleiacetat giebt einen bläulichen Niederschlag, den Schwefelsäure roth färbt.

Mit Uebergehung früher benutzter Reactionen auf Erythrosclerotin will ich hier zunächst auf diejenige Methode hinweisen, welche Jacoby[1]) empfohlen hat.

Von dem zu untersuchenden Mehl werden 10 Grm. zweimal mit 30 Grm. siedenden Weingeistes (von 90 $^c/_0$ Tr.) ausgezogen und jedesmal der Weingeist abgepresst. Die durch Weingeist gereinigte Masse wird in ein Reagensglas gebracht, mit 10 Grm. reinen Weingeistes übergossen und nach starkem Schütteln sedimentirt. Ist der Weingeist nicht farblos, so muss die Extraction mit Alkohol wiederholt werden; ist die Flüssigkeit farblos, so setzt man 10—20 Tropfen verdünnte Schwefelsäure zu (1 : 5), schüttelt tüchtig um und lässt später absetzen. Die Flüssigkkeit ist, falls reines Mehl genommen war, farblos, höchstens blassgelb. Falls Mutterkorn vorhanden, ist sie mehr oder minder intensiv roth gefärbt. Durch colorimetrische Versuche mit je 10 Grm. verschiedener künstlicher Gemische aus Mehl und Mutterkorn lässt sich die Menge des beigemengt gewesenen Mutterkorns annähernd ermitteln. Noch $^1/_4$ $^0/_0$ Mutterkorn konnte Jacoby im Mehle darthun. Petri combinirt diesen Versuch mit einer spectroskopischen Prüfung[2]), indem er den Alkoholauszug mit Wasser mengt, dann das Erythrosclerotin durch Amylalkohol oder Aether etc. ausschüttelt und die Ausschüttelung im Spectroskope mit Auszügen reinen Mutterkornes vergleicht (bis 0,5 $^0/_0$ nachweisbar — Hilger). Es ist auch vorgeschlagen, Mehl direct mit Aether und etwas verd. Schwefelsäure zu extrahiren, aus der Aetherlösung durch Schütteln mit Natriumbicarbonatlösung wieder in diese überzuführen und durch die Rothfärbung derselben zu constatiren (Hoffmann) resp. durch Schichten der Aetherlös. über Lös. von Natr.bicarb. eine Zonenreaction auszuführen (Schär). Gegen colorimetrische Bestimmungen nach diesem Princip ist geltend gemacht, dass die färbende Substanz in verschiedenen Proben des Mutterkornes in sehr ungleichen Mengen vorkommt. Trotzdem kann man Hilger beistimmen, wenn er die eben besprochene Hoffmann'sche Methode als die beste bisher bekannt gewordene bezeichnet.

Er empfiehlt auf 10 Grm. Mehl 20 Grm. Aether und 10 Tropfen verd. Schwefelsäure (1:5) anzuwenden, mehrere Stunden im verschlossenen Kölbchen bei Zimmertemperatur unter Umschütteln zu maceriren, dann zu filtriren, nachzuwaschen mit Aether, bis wieder 20 Grm. Filtrat vorhanden sind und mit 10—15 Tropfen kaltgesättigter wässriger Lösung von Natriumbicarbonat durchzuschütteln. Die später sich wieder abtrennende wässrige Flüssigkeit erscheint bei Gegenwart von Mutterkorn violett oder rothviolett. 0,01—0,005 $^0/_0$ Mutterkorn können nach Hilger so noch erkannt werden, namentlich wenn man das Mehl vor Einwirkung des Aethers mit einigen Tropfen 20 $^0/_0$tig. Kalilauge befeuchtet und 10 Minuten lang quellen lässt (selbstverständlich dann später mehr Schwefelsäure verwendet).

---

[1]) **Изслѣдованія о спорыньѣ и о способахъ открытія ея въ мукѣ. Докладъ Е. Пеликанъ** — Vergl. auch Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jahrg. 3, p. 25, ferner N. Jahrb. f. Pharm. Bd. 29, p. 257.

[2]) Ztschr. f. anal. Chem. Jg. 18, p. 217 (1879), Palm ibid. Jg. 1883, p. 319. Desgl. Hoffmann Pharm. Ztg. Jg. 23, Wolff ibid., Hilger Arch. f. Pharm. Jg. 1885, p. 828, Uffelmann Arch. f. Hyg., B. 2, p. 195, Adwujewski Ph. Ztschr. f. Russl., Jg. 1894 p. 245.

[3]) Nach Wolff 3 Abs. Bänder resp. 546—528, 506—492 und 416.

Mikroskopisch konnte Hilger das Mutterkorn im Mehl auffinden, nachdem er nach dem Vorschlage von Steenbusch das Mehl zuvor mittelst Malzauszug verzuckern liess (0,1 — 0,01 %). Schär hat nachgewiesen, dass hiebei Lösungen von Chloralhydrat (2 : 1 oder 3 : 2 aq.) durch Aufhellen und später Quellenlassen der Mutterkornhyphen sehr werthvoll sind.

Mutterkornhaltiges Brod ist violett fleckig. Aus Brod ist der rothfärbende Bestandtheil meistens nicht mehr auszuziehen; aber mikr. sollte man hier auf Mutterkorn untersuchen.

Aus dem *Mageninhalte* einer Person konnte Schär, nachdem er aus demselben ausgesuchte Klümpchen unter dem Mikroskop als aus *Mutterkornpulver* bestehend recognoscirt hatte[1]), auch die Reaction des Erythrosclerotins erlangen und zwar erwies sich auch hier die conc. Chloralhydratlösung sehr nützlich. Sie extrahirt den Farbstoff leicht aus Mutterkorn und färbt sich mit demselben intensiv roth. Lässt man diese Lösung in weisses Filtrirpapier einziehen, so sieht man auch hier die Färbung deutlich. Und noch eine andere Bedeutung kann auf Grund von Schärs Erfahrungen der Behandlung mit Chloralhydrat beigelegt werden, dass nämlich ein z. Th. verdautes Mutterkornpulver, welches bei direkter Behandlung mit Aether etc. nur wenig Farbstoff abgiebt, nachdem es eine Zeitlang in Chlorallösung gelegen, auch an den sauren Aether wieder mehr Farbstoff verliert.

Leider hat diese Art der Nachweisung nur dort Werth, wo wirklich Mutterkorn-*Pulver* vorliegt. In off. Extracte und Tincturen der Drogue geht der Farbstoff nicht oder so spurweise ein, dass bei Vergiftungen mit diesen der Nachweis unmöglich erscheint.

Anhang.

Mehluntersuchungen auf Lolium temulentum und andere fremde Samen.

§. 354. Ein Mehl, welches von den Samen des **Rhinanthus major Ehrh., Reichenbachii Drej. u. buccalis Wallr., sowie des Alectorolophus hirsutus All.** enthält, giebt röthliches bis braunviolettes Brod, welches, mit schwefelsäurehaltigem Alkohol behandelt, blaugrünlichen Auszug liefert. Letzterer wird durch Chlorwasser rasch entfärbt[2]). Kocht man Mehl, welches wenn auch nur geringe Beimengungen dieser Samen enthält, nur mit Alkohol, so erhält man einen gelblich gefärbten Auszug. Wird dieser eine Zeitlang mit Zusatz von Schwefel- oder Salzsäure gekocht, so wird er gleichfalls blau bis blaugrün (Spaltung des gelösten Rhinanthins). Das blaue Product kann nach Lehmann durch Chloroform ausgeschüttelt werden und in dieser Lösung ein charakterist. Spectrum liefern. Hat man grobes Roggenmehl, wie es in Russland und einigen Theilen Deutschlands zum Schwarzbrod verbraucht wird, so wird man beim Absieben desselben im gröberen Theile vorzugsweise Ueberbleibsel der fremden Samen antreffen und muss auch hier — am Besten nach dem Verzuckern (§. 353) — mikrosk. untersuchen.

---

1) Arch. f. Pharm. Jg. 1890 p. 257.
2) Vergl. Ludwig Arch. f. Pharm. B. 142 p. 47, desgl. Jg. 1872 p. 6.

Beim Kochen des abgesiebten Theiles mit verdünnter Schwefelsäure (1:10) sieht man sich die Häute der fremden Samen schneller roth färben, als die des Roggens. Dann, bei Siedetemperatur, werden erstere fast schwarz und nun nimmt auch die Flüssigkeit blaue Farbe an. Betrachtet man die so behandelten Objecte unter dem Mikroskope, so sieht man in jeder einzelnen Zelle grünblauen Farbstoff abgelagert. Es ist nicht erwiesen, dass die genannten Samen schädlich sind.

Auch die Samen des *Melampyrum arvense L.* enthalten ein dem Rhinanthin ähnliches Chromoglycosid, welches beim Kochen mit verd. Säuren violettbraun bis braun, in weingeistiger Lösung mit Schwefelsäure grün gefärbt wird. Brod mit diesem Samen bereitet, soll röthlich, bläulich bis schwarz aussehen und durch Kochen mit Essig rosenroth bis rothviolett werden.

Samen von *Trifolium arvense L.* machen das Brod blutroth. *Bromus secalinus L.* macht es schwarz. Diese Beimengungen sind unschädlich.

Ueber Samen der *Agrostemma Githago L.*, die dem Brode eine bläuliche Färbung und scharfen bitteren Geschmack ertheilen siehe §. 399.

§. **355.** Auch zum Nachweis des **Taumellolchs** (Lolium temulentum L.) im Getreidemehl wird man in erster Linie die mikroskopischen Charaktere der Frucht heranziehen müssen. Man wird dabei die charakteristischen einzelligen, kurzen, scharf zugespitzten Haare am Spelzenrande berücksichtigen müssen, die wiederum am Besten nach der Verzuckerung des Mehles erkannt werden. Als giftigen Bestandtheil hat, nachdem Antze als solche das flüchtige *Loliin* und die *Temulentinsäure* bezeichnet hatte, von Hofmeister das mydriatisch wirkende kryst. Alkaloid *Temulin* erkannt [1]), welches in Wasser, Aether und Chloroform löslich und dessen HCl-Verb. unlösl. in Alkohol und Aether ist. H. hält es für ein dem Pyridin verwandtes Nervengift.

Flüchtige Amide der aromatischen Reihe: Anilin, Toluidine.

§. **356.** **Anilin** findet in Fabriken in beträchtlichen Mengen **Verwendung** zur Herstellung von Farben etc. [2]). In der Medicin hat man mitunter Gebrauch von Anilin, häufiger von dessen Salzen,

---

[1]) Arch. f. exp. Pathol. Jg. 1892, p. 203. Vergl. ferner ib. Jg. 1891, p. 126 und Moeller „Mikrosk. d. Nahrungsmittel“.

[2]) Wenn schon beim Nitrobenzol angedeutet wurde, dass es in den technischen Etablissements und im Handel meist mit fremden Stoffen vermengt gefunden werde, so gilt das auch von dem aus ihm bereiteten Anilin. Ich muss dahingestellt sein lassen, ob nicht bei beiden Flüssigkeiten einzelne Unterschiede in der Wirkung, die man bei Versuchen mit verschiedenen Handelssorten beobachtete, von der grösseren oder geringeren Reinheit des Materials abhängen und namentlich, ob nicht gerade einzelne jener verunreinigenden Stoffe bei Weitem stärker giftig wirken, als reines Nitrobenzol oder reines Anilin.

neuerdings z. B. camphorsaurem Anilin, gemacht. Häufiger sind Vergiftungen mit dem beim Mikroskopiren benutzten Anilinöl vorgekommen.

Hinsichtlich der **Vergiftungserscheinungen**, die nach innerlichem Genusse von Anilin oder nach dem Einathmen von Anilindämpfen vorgekommen, verweise ich auf den schon citirten Aufsatz Bergmann's, auf Arbeiten von Sonnenkalb und Bar. Engelhardt [1]); endlich Mittheilungen Schuchardt's [2]), Lewin's, Leloir's [3]), Müller's und Dehio's [4]).

Vergiftung von Menschen mit tödtlichem Ausgange ist bisher nur selten beobachtet worden. Unter den Erscheinungen, die man bei der Section von mit Anilin vergifteten Thieren wahrgenommen, sind ebenfalls die Veränderung in den Lungen (lobäre Infiltrationen etc.) und die Blutfülle der dura mater beachtenswerth. Der Magen scheint meistens nur katarrhalisch, der Darm gar nicht afficirt zu werden [5]).

Die **Aufnahme** des Anilins in die *Blutbahn* erfolgt leicht. Einige der bisher mit dem Gegenstand beschäftigt gewesenen Experimentatoren sprechen von einem starken Anilingeruch des von vergifteten Thieren gesammelten Harnes [6]).

Weder eine coagulirende, noch eine die Coagulation der Albuminate hindernde Wirkung des Anilins, aus denen man die Vergiftungssymptome hat erklären wollen (Sonnenkalb — Olivier und Bergeron), hat bisher unzweifelhaft festgestellt werden können. Letheby [7]), auch Turnbull und Leloir glaubten, dass das Anilin theilweise an der Oberfläche des Körpers oxydirt werde. Ersterer meint, die purpurrothe Färbung, die er namentlich an den Lippen, Fingernägeln etc. mit Anilin Vergifteter wahrgenommen, daraus erklären zu können. Bergmann pflichtet dieser Annahme nicht bei; ich muss gestehen, dass ich mir die blaue Färbung der Nägel und Haare, wie ich sie bei in Anilinfabriken beschäftigten Leuten ge-

[1]) Sonnenkalb, „Das Anilin und die Anilinfarben in toxicol. und medico-polizeil. Bezieh.“ Leipzig, 1864. v. Engelhardt, „Beitr. z. Toxic. des Anilins“. Diss. Dorpat 1888.

[2]) Virchow's Arch. f. path. Anat. Bd. 20, p. 446, ferner Journ. de Pharm. et de Chem. T. 19, p. 341 u. 417 u. Rep. f. Ph. Bd. 23, p. 628.

[3]) Gaz. méd. 1879, p. 606.

[4]) Ueber recht schwere Anilinintoxication von Menschen siehe Jahresb. f. Pharm. und Toxicol. Jg. 1877, p. 550, ferner Dehio in der Berliner klin. Wochenschr. Jg. 1888, N. 1, Müller in der Deutsch. med. Wochenschr. Jg. 1887, N. 3.

[5]) Ueber die Wirkungen des Methyl-, Aethyl- und Amylanilins findet sich eine Arbeit in den Compt. rend. T. 66, p. 1131.

[6]) Wenn ein solcher Geruch wirklich von Anilin herstammen soll, so muss der Harn entweder von Anfang an alkalisch reagirt haben, oder in alkalische Gährung übergegangen sein. Wöhler's und Frerich's, auch Friedländer's (Nonnulla de experimento pharmacologico. Dorpati 1852, p. 38) Erfahrungen stehen mit obiger Angabe in Widerspruch. Siehe übrigens später.

[7]) A. a. O.

sehen, die blaue Färbung des Zahnfleisches und anderer Körpertheile bei mit Anilin Vergifteten, die *zum Theil* gewiss auf Cyanose (Dispnoe) zurückgeführt werden muss, ferner die rothviolette Färbung, die der Schweiss einzelner in Anilinfabriken beschäftigter Personen zeigt, nur durch Annahme partieller Farbstoff-Bildung und Ablagerung erklären kann.

Auch im Blute selbst sah Bar. Engelhardt neben Methaemoglobintropfen Farbstoffschollen, deren grosse Resistenz und sonstige Eigenschaften ihm an Anilinschwarz erinnerten.

Die bereits oben citirten Vergiftungsfälle an Menschen, welche Müller und Dehio beschrieben haben, und Thierversuche, welche Baron Engelhardt ausgeführt hat, liefern den Beweis, dass überhaupt der Chemismus der Anilinvergiftung ein recht complicirter ist. Eine chemische Veränderung des Blutes nach Einführung von Anilin in den Körper ist unverkennbar. Man beobachtet im Blute schon bald nach der Anwendung des Giftes Methaemoglobinbildung und Zerfall der gefärbten, Vermehrung der farblosen Blutkörperchen. Erfolgt der Tod nicht, so zeigt der nach einigen Stunden gelassene Harn (bei Katzen), welcher starke Eiweissreactionen giebt, gleichfalls oft das Methaemoglobinspectrum und unter dem Mikroskop Körnchen von Methaemoglobin. Lässt sich Methaemoglobinurie nicht deutlich nachweisen, so wird nach 24—30 Stunden (bei Katzen) der Harn icterisch und gestattet dann mitunter in ganz brillanter Weise den Nachweis des Bilirubins, ohne dass man eine bedeutende Steigerung der Gallensäureexcretion darthun könnte. In dem Dehio-schen Falle [1]) konnte ich in den zuerst gewonnenen Harnmengen unzersetztes Anilin und Toluidin nachweisen. Aber der Harn gab, nachdem er von diesen Basen befreit war und nach längerem Kochen mit Salzsäure, noch einen Körper ab, welcher durch Aether und Amylalkohol ausgeschüttelt werden konnte und diese Flüssigkeiten fuchsinroth färbte, beim Schütteln mit Natronlauge aber blau oder grün wurde. Ich bekam den Eindruck, als enthalte der Harn ein Zersetzungsproduct des Anilins (und Toluidins), welches in eine Sulfosäure eingeführt und durch das Kochen mit Salzsäure aus dieser wieder freigemacht sei. Auch Müller und Engelhardt haben Aehnliches beobachtet. Der nach Kochen mit Säure isolirte Farbstoff gab ihnen die Reactionen des Paramidophenols. Die Methaemoglobinbildung wurde auch beim *Toluilendiamin* wahrgenommen.

§. **357.** Aehnliches wie hier vom Anilin gesagt wurde, ist auch über das **Ortho-Toluidin** zu bemerken. Auch dieses Amid wird theilweise im Körper in Farbstoff, theilweise in Paramidophenol umgewandelt und letzteres als Sulfosäure durch den Harn ausgeschieden. Auch dieses Gift bewirkt ähnliche Veränderungen im Blute und auch ihm folgt häufig Haemo- und Methaemoglobinurie, Icterus etc. **Para-Toluidin** veranlasst ähnliche Veränderungen, von

---

[1]) Vergl. meine Mitth. in d. Sitz.-Ber. d. Dorpater Naturf.-Ges. Jg. 1887.

denen die des Blutes etwas später eintreten [1]). Nur in einem Punkte weicht es von der Orthoverbindung ab, darin, dass es nicht als Paramidophenolsulfonsäure aus dem Körper abgeschieden wird.

§. **358.** Die *Abscheidung* [2]) des Anilins und Toluidins kann so versucht werden, dass man die fraglichen Objecte unter Zusatz von so viel Aetzkalilauge, dass dadurch alkalische Reaction herbeigeführt wird, der Destillation unterwirft. Schon bei einer Destillation mit Schwefelsäure angesäuerter Objecte findet ein partieller Uebergang des Anilins ins Destillat statt, aber vollständiger erreicht man ihn bei Gegenwart von Alkali (Letheby lässt den Destillationsrückstand, aus dem er bei Anwesenheit von SO^4H^2 Nitrobenzol abdestillirte, mit starkem Weingeist (90 %) ausziehen, fällt aus der Tinctur fremde Stoffe durch Bleiessig und den Ueberschuss des letzteren durch schwefelsaures Natron. Er verdunstet dann auf ein kleines Volum und unterwirft den hier erhaltenen Rückstand der Destillation mit Kali).

Dem wässrigen Destillate, welches man in oben angegebener Weise bereitet, wird das Anilin, Toluidin etc., wo sie in grösserer Menge vorhanden waren, in Form öliger Tropfen beigemengt sein. Kleinere Mengen können vom Wasser gelöst sein. Eine Behandlung mit Aether, wie sie auch für das Nitrobenzol empfohlen, liefert sowohl das gelöste, wie das ungelöst gebliebene Anilin (Toluidin etc.) des Destillates.

Uebrigens ziehe ich die Methode, welche zur Abscheidung der flüchtigen Pflanzenalkaloide benutzt wird (§. 335), also Ausschütteln der ammoniakalisch gemachten Auszüge mit Petroläther oder — besser — Aether, der Destillationsprobe vor. Dasselbe gilt für die Toluidine.

§. **359. Eigensch.** Das *Anilin* hinterbleibt nach dem Verdunsten seiner Aetherlösung als ölige Masse von eigenth. Geruch und starkem Lichtbrechungsvermögen. In Wasser ist es schwer löslich (1 : 3), mit Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen in allen Verhältnissen mischbar. Es siedet bei 184,5°. — Reines Anilin verändert weder rothes noch blaues Lackmuspapier. Mit wässrigen organischen und unorganischen Säuren vereinigt es sich zu gut ausgebildeten Salzen, die meistens farblos sind. Aus den Lösungen des Zinkoxydes, Eisenoxyduls und Eisenoxydes, der Thonerde präcipitirt es die Oxydhydrate dieser Basen. An der Luft färbt es sich bald gelb, roth und braun, indem es endlich in einen harzartigen Körper übergeht. Bei Gegenwart einer Säure färbt es Fichtenholz gelb. Dass A. beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge und Chloroform den Geruch nach Isonitril (Phenylisocyanid) entwickelt, wurde schon (§. 150) erwähnt.

o. Toluidin ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. S.-P. = 198.5°, Spec. Gew. = 1,003 (20°). Es wird in ähnlicher Weise wie Anilin ausgeschüttelt.

---

[1]) Vergl. Treitenfeld „Beitr. zur Toxicol. d. Ortho- und Para-Toluidin", Diss. Dorpat 1888, ferner Gibbs u. Stare in Chem. Centralbl. Jg. 1890 II p. 155. Toluidinvergift. eines Fabrikarbeiters (durch Einathmen des Dampfes) s. Ther. Monatsh. Jg. 1892 p. 376.

[2]) Hierüber ist auch Jaquemin nachzulesen (Journ. de Pharm. et de Chem. T. 19, p. 341 u. p. 417), der das Anilin mit Aether aus Blut etc. ausschüttelte.

m Toluidin ist gleichfalls flüssig, bei 202,8° siedend. Spec. Gew. = 0,998 (25°). Es färbt sich mit Chlorkalk wie o. Toluidin (siehe später).
p Toluidin ist dagegen bei gewöhnlicher Temperatur krystallinisch, bei 45° schmelzend, bei 198° siedend, in 285 Theilen Wasser löslich.

Reactionen des Anilins und der Toluidine:

1) Die *wässrige* Lösung des Anilins und seiner Salze wird durch Zusatz von einigen Tropfen Chlorkalklösung oder unterchlorigsauren Natrons blau oder violettblau (1 : 26000). Ein Ueberschuss des Reagens ist zu vermeiden. Die Farbe geht allmählig in Schmutzigroth über. Säuren verändern sie in Rosaroth, Zusatz sehr geringer Mengen von Schwefelammonium macht sie gleichfalls roth. Orthotoluidin wird nur als Sulfat durch Chlorkalk violett gefärbt (1 : 100000), aber es muss der Ueberschuss des Reagens vermieden werden, weil sonst die Mischung gelblich wird (2 cc. einer Lösung von Toluidinsulfat 1 : 30000 und 1 Tropfen einer Lös. von 25 %ig. Chlorkalk 1 : 500 Wasser). Freies Toluidin wird mit Chlorkalk gleich gelb. Schwefelammon macht die gelbe Mischung carmoisinroth. Weder die eine noch andere Farbenreaction wird beim Paratoluidin beobachtet.

2) Empfindlicher (1 : 250000) noch ist die Nachweisung als erythrophenolsaures Natron §. 185.

3) Durch Bromwasser wird nach Landolt aus Lösungen 1 : 66000 Anilin fleischroth gefällt (Toluidin aus concentrirten Lösungen gelb, später röthlich).

4) Anilin, in etwas Schwefelsäure gelöst, auf ein Platinblech gebracht, dieses zum positiven Pol einer Grove'schen Batterie gemacht, während ein Platindraht als negativer Pol in die Flüssigkeit taucht, nimmt eine bronceartige, blaue oder, bei sehr wenig Anilin, eine blassrothe Farbe an (nach Letheby von 0,00003 Grm.).

5) Löst man Anilin in verd. SO^4H^2 (man kann auf 1 Gewth. Säure bis 5 Gewth. Wasser nehmen) und fügt man Kaliumbichromat hinzu, so wird die Mischung dunkelbraun, dann grünbraun und ganz allmählig rein königsblau. Diese Färbung dauert stundenlang an; auf Zusatz von 2—3 Vol. Wasser wird die Mischung violett, dann dauernd kirschroth. Diese letzteren Erscheinungen sind durchaus verschieden von den beim Strychnin beobachteten, so dass eine Verwechselung beider nicht zu fürchten ist. Schwefelsäuretrihydrat und Ceroxyd geben nach einigen Minuten violette Mischung, deren Färbung mehrere Stunden anhält. Verdünntere Schwefelsäure liefert bei Gegenwart von Ceroxyd nur blassviolette Mischung. Vanadinschwefelsäure (Dihydr.) färbt Anilin anfangs schwarz und nur langsam tritt Blaufärbung ein. Auch SO^4H^2 und Mangansuperoxyd giebt mit Anilin blaue Mischung. Das Charakteristische aller dieser Anilinreactionen ist die lange Dauer der Blau- resp. Violettfärbung. Käufl. *Toluidin* wird mit conc. Schwefelsäure und CrO^3 blau und nach Wasserzusatz violett. *Paratoluidin* wird, wenn seine Wasserlösung mit $^1/_2$ Vol. SO^4H^2 und wenig $K^2Cr^2O^7$ versetzt wird, bald kirschroth (anf. dunkelbraun oder violett).

6) Anilinlösungen färben sich (nach Ehrlich) nach Zumischen kleiner Mengen sehr verdünnter Kairinlösung, einiger Tropfen verd. Salzsäure und einer Spur Kaliumnitrit in kurzer Zeit blau (1:100000). (Sieht man bald gelbe oder orange Färbung eintreten, so hat man zu viel Kairin und Nitrit zugesetzt).

7) *o Toluidin* wird in Lösung mit SO^4H^2 durch Salpetersäure orange, *Anilin*, wenn es rein ist, bleibt farblos, enthält es nur eine Spur *Paratoluidin*, so tritt blaue, dann violette und rothe Färbung ein (charakt. React. der NO^3H). Man führt meistens die Reaction als Zonenreaction aus, indem man die sehr verd. Lösung des Paratoluidins mit einer Spur NO^3H versetzt und über reiner SO^4H^2 schichtet. Aehnlich der NO^3H wirkt hier salpetrige sowie Chlorsäure und ihre Salze.

8) Mischt man zu einer Lösung von Paratoluilendiamin eine Spur Toluidin und etwas Eisenchlorid, so tritt Grünfärbung ein.

9) Nach Lauth soll Anilin, gelöst in 10 Tropfen einer Mischung von 3 Th. Essigsäure in 7 Th. Wasser oder Alkohol, bei Zusatz von Bleisuperoxyd rothviolett werden, o Toluidin in der Wassermischung grün und violett, in der Alkoholmischung rothviolett-orseillefarb., p Toluidin in beiden blutroth, Methyl- und Aethylanilin in W. blaugrün, dann violett, in A. violett dann olivenfarb., Dimethyl- und Diäthylanilin in W. resp. orange und grün od. gelb, in A. grüngelb, Xylidine meist blauviolett [1]).

10) In alkoholischer Lösung des Anilins bewirkt Quecksilberchlorid einen weissen krystallinischen (oder doch bald krystallinisch werdenden) Niederschlag.

11) Goldchlorid und Platinchlorid geben resp. rothbraunen oder pomeranzengelben krystallinischen Niederschlag, von denen letzterer in Weingeist, auch in einem Gemisch von Weingeist und Aether schwer löslich ist.

12) Pikrinsäure fällt citronengelben Niederschlag, der in kochendem Alkohol löslich ist, beim Erkalten wieder auskrystallisirt (siehe auch §. 347 und 349). *Anilin* und *Paratoluidin* werden aus der Lösung ihrer Chloride durch conc. Lös. von Natriumphosphat gefällt, *Orthotoluidin* nicht. *Metatoluidin* giebt ein sehr schwerlösl. Nitrat und Chlorid.

Spectroskopisch ermittelte Brasche in der Mischung des *Anilins* mit Chlorkalk ein schwaches Band von 606—556 μ. In der Mischung mit H^2SO^4 und $K^2Cr^2O^7$ sah er bei intensiverer Färbung ein sehr deutliches Band etwa von 635—580 μ, also eine React. durchaus abweichend von der des Strychnins. Bei der rothen Färbung des o. Toluidins mit Chlorkalk und Schwefelammon sah er, schnell vorübergehend, ein Band von 560—540, bei der Mischung von Paratoluidin mit H^2SO^4 und $H^2Cr^2O^7$ nur eine schwache Verdunkelung in Grün.

Lösungen einzelner Sorten käufl. Anilins und Amylalkohol wurden beim *langsamen* Verdunsten bei 40—50° schön roth. Sehr schön wurde die Reaction mit Anilin erhalten, welches mit salzsäure-

---

1) Wegen anderer arom. Amine siehe Ch. Ctrbl. Jg. 1891 p. 242.

haltigem Wasser etwa $^1/_2$ Stunde gekocht und dann nach Zusatz von Ammoniak mit Amylalkohol ausgeschüttelt wurde. Schon durch Ausschütteln der *sauren* Salzsäureabkochung mit Aether wurde ein brauner harziger Körper isolirt, der gegen Chlorkalk wie Anilin reagirte, aber beim Stehen mit Amylalkohol bei gew. Temp. prachtvoll roth wurde (Furfurol im Amylalk.).

§. **360. Art der Anwendung.** Ist Anilin bei einer Vergiftung nachgewiesen, so bleibt die, allerdings wohl meistens schwer zu lösende, Frage, ob es in freiem Zustande, ob in Form eines Salzes in das Object gelangte. Diese Frage wäre wichtig, wenn, was behauptet wurde, die Salze desselben weniger giftig wären, als das freie Anilin. Auch die §. 174 angedeuteten Beziehungen des Anilins zum Nitrobenzol wären, wie schon gesagt, nicht ganz aus dem Auge zu verlieren.

Das **Paramidophenol**, welches sich im Körper aus dem Anilin etc. bildet, kann aus Harn nach kurzem Erwärmen mit verd. Salzsäure[1]) durch Ausschütteln der mit Ammoniak oder Natr.bicarb. alkalisch gemachten Flüssigkeit durch Amylalkohol oder Aether gewonnen werden. Ersterer liefert es reichlicher, letzterer reiner. Die anfangs farblose Aetherausschüttelung wird an der Luft bald röthlich. Beim Schütteln mit saurem Wasser entfärbt sich der Aether und das Wasser nimmt rothe Farbe an. Das nach Verdunsten der Aether- oder Amylalkohollösung bleibende Paramidophenol wird durch Säuren roth, dann nach Zugabe von Chlorkalk oder Natron blau, mit Kaliumbichromat oder Eisenchlorid wird es purpurroth bis violett, mit Fe^2Cl^6 und etwas Phenol roth und nach weiterem Zusatz von NH^3 tritt bei diesen 3 letzten Reactionen blaue Färbung ein. Mit Natronlauge und Phenol giebt es braungrüne Färbung, die später in Grün und Blau übergeht.

Anilinharn wird in der Regel bei directer Einwirkung von Chlorkalk nicht violett, wohl aber, wenn man zuvor mit etwas Essigsäure ansäuert. Auch bei Toluidinvergiftungen beobachtet man ähnliches.

§. **361.** In der neueren Zeit sind in der Medicin verschiedene **Derivate des Anilin** benutzt worden wie z. B. das *Acetanilid* oder *Antifebrin*, das *Methylacetanilid* oder *Exalgin*, das *Paraoxymethylacetanilid* oder *Methacetin*, das *Paraacetphenetidin* oder *Phenacetin*, das *Amidoacetparaphenetidin* oder *Phenocoll* u. A. Wir wollen diese Körper hier im Anschluss an das Anilin kurz besprechen.

Antifebrin ist in 189 Th. Wasser, 4 Th. Alkohol, ca. 40 Th. Aether und 80 Th. Benzol und 8 Th. Chloroform lösl. Es soll schon aus saurer Lösung durch Aether oder Chloroform ausgeschüttelt werden. A. schmilzt bei 113° und siedet bei 295°. Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge und Chloroform zeigt es den Geruch des Isonitrils, beim Erwärmen mit Kalilauge geht es in Anilin über, das durch Chlorkalk etc. nachgewiesen werden kann. Erwärmt man mit ca. 4 cc. SO^4H^2 und überschichtet dann mit Chlorwasser, so sieht man violette Anilinreaction (mit Bromwasser hellrothe Färbung und kryst. Niederschlag). Mischt man eine Lös. von Antifebr. in Salzsäure (1 : 10) mit gl. Vol. gesättigter wässr. Phenollösung und dann mit Chlorkalklösung, so sieht man (nach Vulpius noch bei 0,2 Milligr.) rothe oder violette Trübung und auf Zusatz von NH^3 Blaufärbung (Exalgin wird gelb und mit NH^3 violett). Mit Flückigers Chromschwefelsäure wird

---

[1]) Um Paramidophenolsulfonsäure zu zersetzen. Uebrigens kann, wie es scheint, der Harn auch etwas Anilin in einer Sulfonverbindung enthalten.

es roth, dann blau[1]), (Exalgin wird blassgrün) ebenso mit Vanadinschwefelsäure (im Spectr. kurze Zeit ein Band auf 528 μ. Siehe auch unter Exalgin und Phenacetin. Mit Quecksilberoxydulnitrat färbt A. sich grün (Yvon). Beim Erwärmen mit verd. SO^4H^2 und etwas $KClO^3$ tritt Rothfärbung ein (Vitali). Antifebrin geht in den mitunter eiweisshaltigen Harn über und zwar theils frei (Yvon) theils so gebunden, dass man vor dem Ausschütteln mit HCl kochen muss (Vulpius[2])).

Exalgin[3]) bildet bei 102° schmelzende Nadeln, lösl. in 60 Th. kaltem und 2 Th. siedendem Wasser, in 4,6 Th. Alkohol und 3 Th. Chlorof., in Aether (10 Th.) und ca. 4 Th. Benzol.

Es giebt nicht die Isonitrilreaction, und keine Färbung mit Fe^2Cl^6. In SO^4H^2 löst es sich farblos und die Lösung wird mit $NaNO^3$ oder $NaNO^2$ gelb oder grünlich. Wird eine erkaltete, mit KHO gekochte und dann verdünnte Lös. von E. mit Chlorwasser versetzt, so wird sie nach einiger Zeit blau.

Methacetin bildet bei 127° schmelzende Nadeln, lösl. in 500 Th. kalten und 12 Th. heissen Wassers; abs. Aether löst 0,6 %, leichtlösl. in Alkohol und Chloroform. Es giebt die Isonitrilreaction und löst sich in SO^4H^2 farblos selbst bei 100°. Erst bei höherer Temp. wird die Lösung violett. Flückigers Chromschwefelsäure giebt keine Farbenreaction. Wird M. in 50 Th. heisser Salzsäure gelöst und die Lösung nach dem Abkühlen und Verdünnen mit der 6fachen Wassermenge und wenig $K^2Cr^2O^7$ versetzt, so entsteht Rothfärbung. Mit SO^4H^2 und $NaNO^3$ färbt es sich grün, mit SO^4H^2 und $NaNO^2$ violett (Phenacetin ebenso). Wird Methacetin mit Zinkstaub trocken erhitzt und die erkaltete Masse später mit warmem Wasser extrahirt, so giebt das Filtrat mit Eisenchlorid die violette Reaction der Salicylsäure (Phenacetin ebenso). Mit Chlorwasser färbt es sich rothgelb und nach Zusatz von Ammoniak braunroth (Phenacetin reagirt ähnlich, aber die Färbung ist weniger intensiv — Flückiger).

Phenacetin schmilzt bei 135°, es ist schwerlöslich in kaltem Wasser (1 : 2000), leichter lösl. in warmem (1 : 70), bedarf ca. 16 Th. Alkohol von 94 %, 200 Th. Aether, etwa 30 Th. Chloroform zur Lösung. Schwerlösl. ist es in Benzol und giebt die Isonitrilreaction. SO^4H^2, löst auch bei 100° farblos, bei höherer Temp. mitunter blau (Flückiger). Kalte NO^3H löst orange. Die Lös. in warmer HCl wird roth auf Zusatz von wenig $K^2Cr^2O^7$, oder Eisenchlorid (später grün) zur warmen Lösung. Hat man mit HCl gekocht und wieder abgekühlt, so färbt Chlorkalk rothviolett. (Vergl. auch Kottmayer in Ch. Ctrbl. Jg. 1890. II. p. 1030).

Die Reaction mit HCl und Fe^2Cl^6 giebt Harn (der vielleicht auch Amidophenol enthält) nach Phenacetingenuss leicht, die mit $K^2Cr^2O^7$ oft schon ohne vorherige Behandlung mit HCl.

(Siehe auch unter Methacetin und Exalgin). Sestini und Campani[4]) fanden: *dass Phenacetin die characteristische Fluorescenz der Chininlösung*

---

[1]) Auch wenn man in SO^4H^2 löst und dann gepulvertes Kaliumbichromat oder PbO^2 zusetzt, erhält man rothviolette Färbung. Die Reaction ist aber nach Tafel eine Gruppenreaction für Säureanilide und Phenylcarbamide überhaupt (vergl. Ber. d. d. ch. Ges. Jg. 1893 p. 412). Auch für Phenylhydracone und Phenylosazone haben Neufville und Pechmann (Annal. d. Ch. u. Ph. B. 236 p. 195) ähnliches nachgewiesen mit dem Unterschiede, dass bei letzteren auch SO^4H^2 in Combinat. mit Fe^2Cl^6 rothe oder violette Färbung giebt, die bei ersteren nicht beobachtet wird.

[2]) Vergl. auch Vitali im L'Orosi Jg. 1888 p. 1.

[3]) Vergift. siehe Koppel a. a. O. Vetlesen in d. Med. chir. Rundschau Jg. 1893 und Bevechia-Nigris im Ch. Ctrbl. Jg. 1892. I. p. 43. (Im Blute Methaemoglobin, im Harn Albumin.)

[4]) Pharm. Zeitschr. 1891 No. 63 p. 494.

verhindert, dass Chlorwasser und Ammoniak, welche in wässrigen Lösungen von Phenacetin hellviolette Färbung erzeugen, in einer Mischung von Chinin und Phenacetin eine himmelblaue Färbung hervorrufen. In solchem Gemisch soll sich sowohl das Chinin wie das Phenacetin auf folgende Art nachweisen lassen: Die Lösung wird mit Bromwasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und dann Ammoniak hinzugegeben. Die charakteristische Grünfärbung der Chininsalze wird durch grössere Mengen von Phenacetin so beeinträchtigt, dass sie dunkel, zum Violetten neigend wird. (Stark saure Reaction verhindert das Eintreten der Färbung.) Werde diese grüne bis violette Flüssigkeit mit Aether geschüttelt und einige Zeit stehen gelassen, so behalte die untere wässerige die grüne Färbung der Chininreaction, die obere ätherische nehme die violette des Phenacetins an. (Grünberg fand, dass der Aether den grünen Farbstoff der wässerigen Flüssigkeit entzog und nach längerem Stehen in grünen Flocken ablagerte, während die wässrige Fl. eine lebhaft violette Färbung zeigte. In ähnlicher Weise entzog Chloroform der Flüssigkeit den grünen Farbstoff, ihn jedoch längere Zeit in Lösung behaltend. Die wässerige Lösung war auch in diesem Falle violett.)

Das sog. **Lactophenin**, welches durch Benzol ausgeschüttelt wird, giebt Indophenol- und Anilinreactionen (Kairin etc.), nach dem Kochen mit concentr. HCl giebt die mit Wasser verdünnte Lös. mit CrO^3, Fe^2Cl^6, H^2O^2 rothe Färbungen. Trocken mit KNO^3 gemischt und mit SO^4H^2 zusammengebracht, färbt es dunkelviolett. In SO^4H^2 gelöst, färbt es sich mit KNO^3 roth und orange, mit $K^2Cr^2O^7$ grün. Aus Wasserlösung wird es durch Br. gefällt (Leuzinger).

Phenocoll d. h. das salzsaure Salz desselben, welches gewöhnlich in der ärztlichen Praxis angewendet wurde, ist ein in 16 Th. Wasser lösliches Pulver, leichtlösl. in Alkohol, schwerlösl. in Aether u. Chloroform. Bei ca. 200° zersetzt es sich, so dass Salicylsäure unter den Producten nachgewiesen werden kann. SO^4H^2 löst hellbraun und Salpeter macht diese Mischung dunkelrothbraun. NO^3H macht grüngelb; beim Sieden mit 2 Th. einer Säure von 1,18 sp. Gew. entsteht rothe Lösung, welche beim Erkalten braune Krystalle ausscheidet (Flückiger). In Wasserlösung entstehen mit JJK, Pikrinsäure, Ferrocyankalium, $K^2Cr^2O^7$ allmählig kryst. Niederschläge; auch Bromwasser, KQJ, $HgCl^2$, Bleiacetat und Silbernitrat fällen. *Salocoll* giebt bei Ausschütteln seiner angesäuerten Lösungen Salicylsäure, aus seiner ammoniakal. Lösungen Phenocoll an Benzol etc. ab. Seine React. entspr. denen seiner beiden Componenten.

Das sog. **Salophen** (Salicylester des Acetylparamidophenols) zerfällt beim Kochen mit Kalilauge zu Salicylsäure und Acetylparamidophenol. In einer kalten Mischung von Salophen, Kalilauge und Chloralhydr. oder Chlorof. sieht man grünblaue Färbung.

In Alkohollösung wird Salophen durch Fe^2Cl^6 violett, in Natronlösung durch Chlorkalk violett und bei mehr Hypochlorit grün. Steht die Natronlösung oder Barytlösung des S. längere Zeit oder wird sie erhitzt, so wird sie blau, mit JJK oder Bromwasser grün. Vanadinschwefelsäure löst grün und blau, SO^4H^2 und $K^2Cr^2O^7$ grün, SO^4H^2 und $KClO^3$ geben braune Lös. mit grünen Streifen. Es wird mit Benzol ausgeschüttelt (Leuzinger).

Agathin (Salicylaldehydphenylhydracin) lässt sich aus sauren Misch. durch Petroläther ausschütteln. In Lös. mit conc. SO^4H^2 wird es durch NHO^3 blau, dann grün, durch H^2O^2, Na^2O^2, KNO^2, Fr. R., Vanadinschwefels., $K^2Cr^2O^7$ violett [1]), durch Resorcin, Brenzcatechin, oder Pyrogallol, Orcin orange, später roth, durch Phloroglucin (Erwärmen) orange, durch Thymol purpurfarben. Löst man Orcin in HCl und giebt Agathin hinzu, so sieht man (beim Erwärmen) Rothfärbung.

Von den genannten Substanzen vermehren nach Rovighi Antifebrin, Phenacetin, Phenocollhydrochlorat die Menge der Aetherschwefelsäuren im

---

[1]) Im Spectr. Abs. von 550—510.

Harn um ein Bedeutendes. Nachdem man den Gebrauch von Antifebrin und Phenocoll ausgesetzt habe, sei eine bedeutende Verminderung der Säuren nachzuweisen.

§. 362. Auch das **Phenylhydracin** selbst und einige andere Abkömmlinge desselben hat man versucht, medicinisch auszunutzen (Pyrodin = Acetylphenylhydracin, Antithermin = Lävulinsäure-Phenylhydracin, Orthin = Orthohydrazinparaoxybenzoesäure) aber bisher wegen der starken Wirkungen auf das Blut — Zerstörung der Blutkörperchen, Methämoglobinbildung, Albuminurie etc. — ohne besonderen Erfolg[1]). Dass man aber trotzdem auf Vergiftungen mit dieser Substanz gefasst sein muss, lässt die häufige Verwendung, welche sie in der chem. Praxis gefunden und der Umstand vermuthen, dass man schon mehrfach bei Chemikern, welche Dämpfen derselben ausgesetzt waren, Entzündungen etc. an der Körperoberfläche beobachtet hat.

Phenylhydracin bildet eine farblose an Luft und Licht braun werdende Flüssigkeit[2]), welche bei 23° fest wird, bei 233° siedet, schwerl. in kaltem Wasser, leichtlösl. in Alkohol und Aether. Es wirkt stark reducirend, verbindet sich mit Aldehyden und Ketonen zu meist schwerlöslichen Verbindungen und giebt beim Erwärmen mit Glycosen etc. bei Gegenwart von Natriumacetatlösung schwerlösliche kryst. Verbindungen.

Anhang.

Theerfarben.

§. 363. **Anilinfarben** oder Theerfarben nennen wir eine Anzahl rother, blauer, violetter und grüner[3]) Verbindungen, die man aus dem Anilin und verw. Subst. darstellen lernte, und die ihrer lebhaften Färbung halber bald eine weite Verbreitung gefunden. Im Handel kommen diese Farben, je nach der bei der Bereitung eingehaltenen Methode und der dadurch bedingten Nuance in ihrer Färbung, wiederum unter sehr verschiedenen Bezeichnungen vor.

Was die **Wirkung** dieser Stoffe auf den Organismus angeht, so sind wir über sie meistens ungenügend unterrichtet. Nur die als *Pyoctonin* medicinisch verwendeten, kennen wir etwas besser. Es muss hier zunächst darauf hingewiesen werden, dass ein Theil dieser Farben mit Hülfe giftiger Metallverbindungen[4]) (des Arsens, Quecksilbers, Zinns etc.) bereitet wird und dass die im Handel vorkommenden Sorten mitunter Rückhalt der Metallverb. zeigen. Einzelne rothe Farben können als arsensaures Rosanilin bezeichnet werden. Allerdings ist es gelungen, Anilinfarben herzustellen, die kein giftiges Metall enthalten, aber da diese theurer, als die gewöhnlichen Sorten

---

[1]) In Bezug auf die Wirkungen und Literat. verweise ich auf Kobert's „Intoxicationen“, Heinz in der Berl. klin. W. Jg. 1890 No. 27 u. A., Koppel a. a. O.

[2]) Sein krystall. Chlorhydr. ist ziemlich beständig.

[3]) Ziemlich weite Verbreitung haben bisher auch das Anilingelb (Chrysanilin), Anilinorange, Anilinbraun (Havanabraun) und Anilinschwarz gefunden.

[4]) Diese sind denn auch vorzugsweise die Ursache, wenn die Abfälle von Theerfarben-Fabriken sich mehrfach gesundheitsnachtheilig erwiesen haben. Im Jahre 1886 wurde noch eine Vergiftung in der Literatur besprochen, für welche der bei der Darstellung von Anilin mit arsenhaltigem Material entstandene Arsenwasserstoff die Ursache war.

sind, werden sie nicht überall, wo man Anilinfarben zum Färben von Liqueuren, Confituren etc. benutzt, gewählt. Es würde also zunächst, wo man bei einer gerichtlichen Untersuchung die Anwesenheit von Anilinfarben annehmen kann, zu prüfen sein, ob von den bei der Darstellung benutzten Metallen Reste anwesend sind. Abgesehen von der Möglichkeit solcher Vergiftung hat man nun aber auch behauptet, dass Anilinfarben an sich schädliche Wirkungen ausüben und es liegen Erfahrungen vor, dass nicht alle im Handel vorkommenden (metallfreien) Theerfarben als gefahrlos für die Gesundheit erkannt wurden. Ob eine gesundheitsgefährliche Aeusserung derselben durch fremde Verunreinigungen bedingt sei, oder ob die Wirkung dem Farbstoffe selbst innewohne, ist hier zunächst gleichgültig. So lange wie wir es nicht vollständig in unserer Hand haben, alle diese Farbstoffe in unschädlicher Form darzustellen und so lange wir nicht sicher sind, dass nur unschädliche Sorten im Handel existiren, hat man Veranlassung, bei vorkommenden Vergiftungen sie im Auge zu behalten.

Nach Cazeneuve und Lépire ist Safranin und Methylenblau giftig, Bordeauxroth, Ponceau B., Orange I, Fuchsin S. (Sulfosäure) fand er nicht giftig. Besonders Weyl hat dieser Frage Aufmerksamkeit zugewandt und seine Erfahrungen in einer Schrift „Die Theerfarben mit bes. Berücksicht. auf Schädlichkeit und Gesetzgebung“ Berlin 1889. 2te Aufl. niedergelegt. Weyl bezeichnet von *Nitrosofarbstoffen* das Dinitrosoresorcin und Naphtolgrün B. als vom Darm aus ungiftig, giftig aber bei Subcutananwendung. Unter den *Nitrofarbstoffen* fand er ausser Pikrinsäure und Dinitrokresol (vergl. §. 187 ff.) auch Martinsgelb giftig, Aurantia verdächtig, Naphtolgelb u. Brillantgelb ungiftig. Von *Azofarbstoffen* bewirkten einige wie Bismarkbraun, Sudan I, Chrysoidin, Diphenylaminorange oder Tropaeolin 00 Albuminurie z. Th. auch Erbrechen, wenn sie in grösserer Menge in den Magen eingeführt waren, stärkere Giftwirkungen hatten Orange II (Tropaeolin 000 = β-Naphtylorange) und Metanilgelb (Orangegelb MN), Azarin S. Unschädlich waren: Metanitrazotin, Paranitrazotin, Ponceau 4 G. B., Orseilleersatz. Von einzelnen der bezeichneten giftig wirkenden Farben (Bismarkbraun, Chrysoidin) beobachtete er nach grösseren oder geringeren Gaben Uebergang in den Harn. Unter den *Diazofarbstoffen* fand er Aechtbraun G. giftig nach stomachaler Darreichung, Naphtolschwarz nach Subcutanapplication, ungiftig dagegen Wollschwarz, Congo, Azoblau und Chrysamin.

Methylenblau fand Kowalewsky nach Injection in's Blut von Hunden und Katzen nicht giftig. Es verschwand bald, ging in Galle, Harn, Speichel, Magensaft über. (Centralbl. d. med. Wissensch. Jg. 1888).

Hexanitrodiphenylamin, welches beim Gelbfärben von Leder benutzt wurde, soll an den Händen der Arbeiter Anschwellungen und Blasenbildung veranlasst haben (Monatsh. d. Dermatolog. B. 17 p. 160 — 1893).

§. **364**. Glücklicherweise sind die **Eigenschaften** dieser Stoffe so charakteristisch, dass sie wohl kaum einmal übersehen werden können. Ihre intensiven Färbungen, die sie dem Inhalte des Magens und Darmes, z. Th. auch den Faeces, dem Harne und Schweisse mittheilen, werden schon in der Mehrzahl der Fälle keinen Zweifel aufkommen lassen. Grössere Schwierigkeiten wird es haben, den Farbstoff aus diesen Gemengen wieder vollständig abzuscheiden. Denn wenn auch alle hier vorliegenden Farben in Alkohol löslich sind, so würden bei einer Extraction mit dieser Flüssigkeit auch viele fremde Stoffe aufgenommen werden, und es würde ferner ein Theil der Substanz an den im Objecte vorhandenen organischen Stoffen so fest haften, dass selbst kochender Alkohol sie nicht davon trennen

könnte. Besser, aber auch nicht immer ausreichend, ist Amylalkohol, der z. B. Anilinroth aus *Confituren* etc. auszieht. Aus mit Fuchsin gefärbter *Wurst* hat man den Farbstoff mit Alkohol resp. Amylalkohol isoliren können. Zur Unterscheidung von Blutfarbstoff dient die Entfärbung, welche Säuren und Alkalien in weingeistiger Fuchsinlösung bewirken. In mit Fuchsin gefärbten *Zuckersäften* sah Puscher sich Wolle bleibend rosa färben, während aus dieser der Farbstoff der Früchte durch Wasser wieder ausgewaschen werden konnte. Die grösste Schwierigkeit wird es machen, nachzuweisen, dass der vorliegende Farbstoff wirklich ein giftiger genannt werden kann. Physiologische Versuche werden in vielen Fällen nicht möglich sein. Die Identität der abgeschiedenen Probe mit einer der im Handel zugänglichen Anilinfarben kann häufiger durch die spektroskopische Vergleichung annähernd gleich concentrirter Lösungen nachgewiesen werden.[1])

§. **365. Abscheidung.** Hierzu kann ich nun auf Grundlage einiger Versuche, die ich z. Th. in den „Beiträgen zur gerichtl. Chemie“ niedergelegt habe[2]), noch angeben, dass schon bei Digestion der gewöhnlichen Untersuchungsobjecte mit schwefelsäurehaltigem Wasser Auszüge gewonnen werden, die einen Theil der Farben enthalten und aus denen derselbe durch ähnliche Schüttelversuche, wie ich sie zur Untersuchung auf Alkaloide anwende, zu isoliren ist. Indem ich auf die eben citirte Beschreibung meiner Versuche verweise, will ich hier die auf Grundlage neuerer Versuche vervollständigten Resultate zu einem kurzen Résumé zusammenstellen. Unter „schwefelsäurehaltiger Lösung“ verstehe ich einen Auszug, wie er bei dem in §. 225 angegebenen Verfahren zu Schüttelversuchen benutzt wird und unter „ammoniakalischer Lösung“ die Flüssigkeit, welche, nachdem sie sauer mit den Schüttelflüssigkeiten behandelt war, ammoniakalisch gemacht worden.

Anilinroth[3]) ist in *schwefelsäurehaltiger* Lösung missfarben roth. Letztere giebt an P. und B. nichts, an Ae. und C. Spuren des Farbstoffs ab, die erst beim Verdunsten des Lösungsmittels ihre rothe Färbung zeigen. Am. entzieht das Anilinroth leicht, färbt sich roth und hinterlässt beim

---

[1]) Vergl. Geissler, „Die Anilinfarbstoffe“. Dorpat, Karow. 1865. Andere Bearbeitungen über die Reactionen der Theerfarben, namentlich auch für den Fall, dass die Farben auf Zeugen erkannt werden sollen, finden sich z. B. in Schultz, „Die Chemie des Steinkohlentheers“ (Braunschweig, Vieweg 1882), auf die ich hier besonders aufmerksam machen will. Ebenso verweise ich in Bezug auf das spectroskopische Verhalten auf Gänge, „Optik in der Chemie“. Speciell für Wein- und ähnliche Untersuchungen citire ich Arata, Ch. Centrbl. Jg. 1887, p. 583, Hertz, Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. Jg. 1887, N. 11 u. 12 u. Ch. Ctrbl. Jg. 1887, p. 309, Witt, Ch. Centralbl. Jg. 1886, p. 297 und Ztschr. für anal. Chem. Jg. 1887 p. 100 und Weingärtner ibid. Jg. 1888 p. 232.

[2]) St. Petersburg 1872, p. 232.

[3]) Fuchsin und verw. Farbstoffe geben nach Curtmann (Ztschr. f. anal. Ch. Jg. 1887, p. 555), wenn sie im *Wein* vorhanden sind, beim Erwärmen desselben mit Kali und Chloroform Isonitrilgeruch. Methylviolett und Chrysanilinsalze verlangen vorheriges Erwärmen mit Säuren, Rosanilinsulfosäure Digestion mit Kalilauge. Die meisten Anilinfarben, ebenso echter Weinfarbstoff, werden bei 5 Minuten langem Schütteln von 50 cc. Wein mit 50 Grm. Mangansuperoxyd absorbirt, so dass das angesäuerte Filtrat farblos oder gelblich erscheint, Sulfofuchsin wird nicht absorbirt und der Wein bleibt bei dieser Behandlung blau. Auch Quecksilberoxyd, feuchtes Bleioxydhydrat, Zinnoxydulhydrat, gelatinöses Eisenoxydhydrat absorbiren nach Cazeneuve Farbstoffe aus dem Wein. Zinnoxydul soll aber Fuchsin und Bleioxydhydrat soll Fuchsin sowie Safranin passiren lassen.

Verdunsten grünschillernden Rückstand. Die *ammoniakalische* Lösung ist fast farblos, giebt an P. nur Spuren einer fluoresc. Substanz ab, mehr derselben findet sich in der gelben Benzolausschüttelung, deren Verdunstungsrückstand roth. Ae. und C. färben sich beim Ausschütteln bläulich und liefern rothen Rückstand, Am. wird tiefroth und hinterlässt blaurothes Residuum. Anilinroth löst sich in conc. Schwefelsäure gelb, in Salpetersäure (1,2) grün, dann braun werdend, beim Verdünnen wieder grün, in NH^3 anfangs rothviolett, später fast farblos werdend. In Lösung mit verd. SO^4H^2 giebt JJK grünliche Färbung, KWJ kaum einen Niederschlag, KQJ violetten, T. keinen Niederschlag. [1])

Safranin geht aus *saurer* Lösung in P. nicht, in B. und C. nur spurweise in Am. reichlich über, denselben weinroth färbend. Aus *ammoniak.* Solution wird es durch P. nicht, durch B., C., Am. reichlich aufgenommen und diese Auschüttelungen sind weinroth.

Anilinviolett färbt *saures* Wasser kaum, in demselben suspendirt, geht es in P. und B. nicht, in Ae. schwer (lila Lösung), in C. noch schwerer, in Am. leicht über (violette Lösung, reichlich schillernder Rückstand). Die *ammoniak.* Lösung ist fast farblos und verhält sich gegen P., B., Ae., C., Am. ziemlich wie die des Anilinroth, nur sind die Ausschüttelungen, resp. deren Rückstände violett. Anilinviolett wird von SO^4H^2 gelb bis braun, von NO^3H braun, dann smaragdgrün, NH^3 anfangs violett, später farblos werdend, gelöst. JJK giebt grünliche Färbung, KWJ schwärzliche, KQJ blaue Fällung.

Anilinneuviolett wird von *saurem* Wasser z. Th. violett gelöst, verhält sich dann gegen P., B., Ae., C., Am. wie das vorige. Aus *ammoniak.* Lösung (fast farblos) geht es in P., B., Ae., C. nicht oder in Spuren, in Am. reichlicher über. — SO^4H^2 löst es blutroth, NO^3H tiefblau, NH^3 violett, dann farblos werdend. JJK bewirkt grünliche Färbung.

Methylviolett geht aus *saurer* Lösung (blau gefärbt) in P. nicht, in B. spurweise, in C. und Am. reichlich über (Lösung violett), aus *ammoniak.* Lösung geht es in P. in geringer Menge über (Lösung farblos, Rückstand violett), in B. etwas reichlicher; C. und Am. nehmen vollständig auf (Lösung violett).

Gentianaviolett geht aus saurer Lös. am leichtesten in Amylalk. und Chlorof. über (tiefviolette Lös.), aus ammoniakal. wird es schon durch P. und B. (violette Lös.) aufgenommen.

Anilinblau lässt *saures* Wasser ungefärbt, in demselben suspendirt, geht in P. nichts, in B. nur eine Spur über, erst nach dem Verdunsten durch seine Färbung erkennbar. Ae. und C. nehmen mehr auf und färben sich damit blau, Am. löst noch mehr. Die *ammoniak.* Lösung ist missfarben, P., B., Ae., C. färben sich beim Ausschütteln rothbraun und hinterlassen bläulichen Rückstand, Am. nimmt noch mehr auf. — SO^4H^2 färbt blutroth bis braun, NO^3H löst blau, NH^3 farblos. *Marineblau* verh. sich ähnlich.

Anilinblau, wasserlöslich. Saure Lösung blau, giebt an P. nichts, an B., Ae., C. nur Spuren, an Am. reichlich Farbstoff ab, aus der röthlich gefärbten *ammoniak.* Lösung nimmt P. nichts, B., Ae. nur Spuren, Am. reichlich Farbstoff auf. Verhalten gegen SO^4H^2 u. NO^3H, NH^3 wie beim vorigen.

Gentianablau. In *saurem* Wasser fast unlöslich, in demselben suspendirt, geht es in P. und B. nicht, in C. und Am. reichlich über, dieselben blau färbend. Die *ammoniak.* Lösung ist braun, P. färbt sich beim Schütteln mit derselben orange, der Rückstand der Ausschüttelung ist blau. Reichlicher nimmt B. und noch reichlicher C. und Am. auf, letzterer erscheint dunkelroth, aber der Rückstand nach dem Verdunsten ist wieder blau.

Methylenblau. [2]) Geht aus *saurer* Flüssigkeit in P., B., C. nicht, wohl aber in Am. über (Lösung in diesem schön blau). Aus *ammoniakalischer*

---

[1]) Im Folgenden bedeutet P. Petroläther, B. Benzol, Ae. Aether, C. Chloroform, Am. Amylalkohol.

[2]) Vergl. Ber. d. d. ch. Ges. Jg. 1889 Ref. p. 452.

Lösung (farblos) nimmt P. nicht, B. wenig, C. mehr (Lösungen farblos, Rückstand blau), Am. ebenfalls mehr auf (Lösung hellviolett, später gelblich, der Rückstand blau).

Brillantgrün geht aus *saurer* Flüssigkeit in P. und B. nicht, in C. mit blaugrüner Farbe über. Sehr reichlich wurde es von Am. aufgenommen. Aus *ammoniak.* Lösung (farblos, trübe) nahm P. etwas ihn gelb färbende Substanz auf (Rückstand olivengrün). B. und C. wurden grün und der Verdunstungsrückstand war tiefgrün. Am. färbt sich mit der ammoniakalischen Lösung nicht, aber der Verdunstungsrückstand ist grün.

Malachitgrün verhielt sich in *saurer* Lösung wie das vorige, aus *ammoniakalischer* (hellblau, dann farblos, dann violett gefärbter) wässriger Lösung ging es in geringer Menge in P. (farblos, Rückstand grün), reichlicher in B., C. über. Die Lösung in Am. war farblos, aber der Rückstand grün.

Jodgrün wurde aus *saurer* Lösung nicht durch P. und B. ausgeschüttelt, wohl aber durch C. (indigoblau, Rückstand bläulich) und Am. (Lösung schön violett). Der *ammoniak.* Lösung wurde es durch P., B., C. spurweise entzogen (blauviolette Lösung), durch Am. gleichfalls nicht reichlich (hellviolette, später farblose Lösung, Rückstand derselben grün).

Anilingelb wird aus *saurer* Lösung durch P. (Lösung hellgelb, Rückstand krystallinisch), reichlicher durch B., C., Ae. und Am. aufgenommen, aus *ammoniakalischer* Solution (dunkelbraun) nehmen P., B., C., Ae. und Am. nichts oder nur geringe Mengen auf. SO^4H^2 u. NO^3H lösen gelb. NH^3 orange.

Martiusgelb verhält sich in *saurer* Lösung wie das vorige, aus *ammoniakalischer* wurde es nicht ausgeschüttelt.

Ueber Pikrinsäure, Dinitrokresol, Styphninsäure, Chrysaminsäure vrgl. §. 189, 190, 191.

Anilinorange geht aus *saurer* Lösung (hellgelb mit grünlichen Flocken) nicht in P., wenig in B., Ae., C. (gelbe Lösungen, gelbbräunlicher Rückstand), reichlicher in Am. über. Aus *ammoniakalischer* Lösung (braun) werden an P., B. nichts oder Spuren, an Ae., C. und Am. weniger als aus saurer abgegeben. — NH^3 färbt röthlich.

Gold-Orange wird aus *saurer* Lösung nur spurweise durch P., B., C., aus *ammoniakalischer* gar nicht aufgenommen. Am. entzieht es der sauren und der ammoniakalischen Lösung (Lösung orange).

Corallin giebt in *saurer* Solution (gelb, wenig gelöst) an P. und B. nichts, an Ae., C., Am. reichliche Mengen ab (orange Rückstand, mit Ammoniak roth werdend, Lösung gelb), aus *ammoniakalischer* Lösung (purpurfarben) nehmen P. und B. nichts, Ae. C. und Am. den Farbstoff auf. Gehört nach D. Ges. vom 5. Juli 1887 zu den gesundheitsschädlichen Farben.[1])

Eosin geht aus *saurer* Lösung nur spurweise in P., reichlich in B., C. und Am. über (Rückstand orange, an der Luft mit NH^3 roth werdend), aus *ammoniak.* Solution wurde es von P., B., C. nur spurweise, reichlich durch Am. (Lösung orange, fluorescirend) aufgenommen.

Ponceau R und *Ponceau 3 R* liessen sich aus *saurer* und *ammoniakalischer* Lösung in P., B. und C. nicht, wohl aber in Am. überführen (letztere Ausschüttelung roth).

Crocein-Ponceau verhielt sich ebenso.

Havannabraun geht aus *saurer* wässriger Lösung (dunkelbraun) in B. in geringer Menge über (Lösung braun). Aus *ammoniakalischer* Lösung (hellbräunlich) nehmen P. und B. es in geringer Menge auf (Lösung grün

---

[1]) *Rose de Bengale* und *Magdalaroth* gehen aus saurer Lös. in P., B., Ae., C. über, aus alkal. nur in Am., *Primulin* geht aus saurer und alkal. Flüssigk. über. *Congoroth* lässt sich nur aus alkal. Lös. durch Am. ausschütteln.

fluorescirend); Ae. und C. nehmen weniger, Am. reichlich auf. Ziemlich ähnlich verhält sich *Bismarkbraun.*

Vesuvin verhält sich in *saurer* Lösung dem vorigen ähnlich, aus *ammoniakalischer* Lösung geht es in P. und B., weniger in Ae. und C., reichlicher in Am. über (Lösungen gelb, orange oder braun).

§. **366.** Zu dem, was über **Reactionen** von *Theerfarben* bereits im vorigen Paragraph gelegentlich angegeben worden ist, will ich hier noch Folgendes hinzufügen: *Safranin* ist in Wasser löslich; auf Zusatz conc. Salz- oder Schwefelsäure wird diese Lösung violett, dann tiefblau, endlich grün. Durch Zinnchlorür wird es roth gefällt. — *Eosin* ist als Salz in Wasser löslich. Durch Säuren wird es gefällt, in Alkohol wieder gelöst. Diese Lösung fluorescirt auf Zusatz von Alkali. — *Martiusgelb* ist in Wasser, Alkohol und Aether schwer löslich, bei 138° schmelzend. Mit Cyankalium in alkoholischer Lösung giebt es Naphtylpurpursäure, in Wasserlösung wird es beim Erwärmen mit Schwefelammon und Natron roth. — *Malachitgrün* ist in Wasser löslich, wird durch Säuren orangegelb, auf Zusatz von Wasser wieder blaugrün. — *Jodgrün* zerfällt bei 130—150° leicht zu Jodmethyl und Jodviolett; mit Schwefelsäure erhitzt giebt es Joddämpfe. — *Aldehydgrün* ist in Wasser schwer löslich, löslich in schwefelsäurehaltigem Alkohol. — *Methylenblau* ist in Wasser und in Alkohol löslich. Durch Natronlauge wird es violett gefärbt, resp. gefällt, durch Zinnchlorür blau gefällt. — *Ponceau R.* ist in Wasser löslich, in conc. Schwefelsäure wird es mit rother Farbe aufgenommen, mit Natronlauge gelbroth gelöst. — *Goldorange* löst sich in conc. Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe, die Lösung wird auf Zusatz von Wasser schön roth. Durch Kohlensäure und Schwefelwasserstoff wird die Orangefärbung der Wasserlösung nicht, durch verdünnte Mineralsäuren in Blassroth umgewandelt.

Um *gelbe Farbstoffe in Nahrungsmitteln aufzusuchen* empfiehlt Chiappe folgendes:

Man extrahirt mit Alkohol und verdunstet den Auszug auf ca. $^1/_2$ seines Volumes, fügt etwas HCl und Wasser hinzu und prüft, ob Wolle den gelben Farbstoff aufnimmt. Auf der Wolle soll sogleich der Nachweis des Tropaeolin, Azoflavin, Citronin vorgenommen werden können (Citronin wird mit SO^4H carminroth, mit NaHO roth bis violett, Azoflavin, Tropaeolin 000 mit SO^4H^2 violett, mit NaHO carmin, Tropaeolin 0 mit SO^4H^2 braunorange, Tropaeolin 00 giebt mit $CaCl^2$ und $BaCl^2$ unlösliche Niederschl.). Andere gelbe Farbstoffe sollen besser mit NH^3 halt. Wasser der Wolle wieder entzogen werden. Nach Verdunsten des NH^3 und Zusatz von HCl kann Martiusgelb durch CS^2 ausgeschüttelt werden. 30 %. Natronlauge löst es mit orange Farbe. Chrysoidin wird durch Chloroform ausgeschüttelt; es färbt sich mit HCl blutroth. Naphtolgelb lässt Chlorof. farblos. Ein Gemenge von Chrysoidin und Naphtolgelb zeigt nach Zus. von HCl und Amylalkohol zur Wasserlösung ein Orangewerden des Amylalkohols — das Wasser wird farblos. Setzt man dann aber NH^3 hinzu, so wird das Wasser wieder citronengelb und der Amylalkohol farblos, falls Naphtolgelb vorhanden war, er bleibt gelb, falls Chrysoidin vorhanden.

Auch über die **Pyoctonine** mögen hier noch einige Worte gesagt sein. Das *blaue P.* geht aus saurer Lös. in Chloroform über (violette Lös.). Aus alkalischer Lösung geht es in Petroläther, Benzol, Chloroform über. Erstere Ausschüttel. ist farblos, giebt aber violetten Rückstand. Mit HCl und SO^4H^2 wird dieser gelb, von Eisessig wird er violett, von NO^3H grün gelöst. Die Lös. in Eisessig wird mit wenig verd. NO^3H und Bromwasser blau, dann grün gefärbt (Grünberg).

Gelbes P. (Auramin) wird aus saurer Lös. leicht durch Benzol ausgeschüttelt (gelb). Aus seiner Lös. in verd. Säuren wird es durch Alkali, sowie durch Bromwasser gefällt. Mit Zink und verd. SO^4H^2 behandelt, wird es entfärbt, dann blau (Grünberg). (Vergl. auch §. 189 und 190.)

Chinolin, Pyridin, Pyrrol und Derivate derselben wie Antipyrin, Thallin, Kairin etc.

§. **367.** Auch das **Chinolin** hat eine gewisse Bedeutung — zunächst schon als Medicament — erlangt, so dass es angezeigt ist, einige Bemerkungen über dasselbe einzuschalten. Ueber seine Wirkung vergl. Ber. d. d. ch. Ges. Jg. 14, p. 1769.

Chinolin bildet eine farblose, ölige, lichtbrechende Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, bei 228° siedend, beim Aufbewahren im Lichte dunkel werdend. In Wasser ist es schwer löslich und darin untersinkend, mit Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform mischbar. Mit Säuren bildet es schwer krystallisirende Salze, von denen in der Therapie namentlich das Tartrat und das Salicylat benutzt werden. In den Lösungen seiner Salze bewirken kohlensaure Alkalien und Ammoniak Niederschläge, welche im Ueberschusse des Fällungsmittels löslich sind.

Dass sich Chinolin ähnlich dem Nicotin und Coniin aus ammoniakalischer Lösung durch Petroläther, Benzol und Chloroform ausschütteln lässt, wurde bewiesen. Beim Verdunsten mit ätherischer Salzsäure giebt es meistens amorphes Chlorhydrat. *Sehr charakteristisch ist das Doppelsalz mit Platinchlorid*, welches sich bei Verdünnung 1 : 1000 in ziemlich grossen Krystallnadeln ausscheidet, aber in siedendem Wasser wieder löst. In Alkohol und Chloroform sind die Krystalle schwer löslich. Mit Amyljodid bildet Chinolin Cyanin. Mit JJK und PM soll Chinolin nach Donath aus Verdünnungen 1 : 25000, mit P. bei 1 : 17000, mit $HgCl^2$ bei 1 : 5000, mit KQJ bei 1 : 3500 (krystallinisch) gefällt werden. Ferrocyankalium soll die Lösung (1 : 1000) röthlich färben und auf Zusatz von Mineralsäure soll sich dann ein röthlich gelber, später krystallinisch werdender Niederschlag auscheiden. Ferridcyankalium soll erst in conc. Lösungen krystallinischen Niederschlag entstehen lassen. Kaliumbichromat fällt krystallinisch. T. und Eisenchlorid sollen nicht fällen, Schwefel- und Salpetersäure keine Farbenreactionen geben. Dagegen färben sich salz- oder schwefelsaure Lösungen käuflichen Chinolins mit Chlorwasser oder wenig Chlorkalk violett.

§. **368.** Von Abkömmlingen des Chinolins sind u. A. in die Therapie eingeführt das **Kairin** (Oxychinolinmethylhydrür), **Antipyrin** (Dimethyloxychinizin) und **Thallin** (Tetrahydroparamethyloxychinolin oder Tetrahydroparachinanisol). Ersteres wurde vorzugsweise in Form seines salzsauren Salzes verwendet, welches als ein farbloses, in Wasser lösliches Pulver in den Handel gebracht wurde.

Bei Bearbeitung von Mischungen, welche *Kairin* enthalten, nach meiner Methode scheint dieses sich ziemlich leicht unter Einfluss von Ammoniak zu zersetzen, weshalb es besser ist, beim Ausschütteln, da Kairin aus saurer Lösung durch Petroläther, Benzol und Chloroform nicht erhalten werden kann, die Alkalescenz durch Natr. bicarbon. herbeizuführen. Aus alkalischen Lösungen kann es durch Petroläther gewonnen werden (ebenso durch Benzol und Chloroform).

Von **Reactionen des Kairins** sind folgende zu nennen:

1) K. färbt sich mit Eisenchloridlösung violett und dann

schmutzig dunkelbraun und die Mischung wird auf Zusatz von einem Tropfen conc. Schwefelsäure purpurroth. Mit Kaliumbichromat wird es violett.

2) Mit Chlorkalksolution färbt sich Kairin roth, dann schmutzigbraun (Antipyrin bleibt farblos); auf Zusatz von etwas Salzsäure wird die Mischung klar gelb (Antipyrin giebt weissgelben Niederschlag).

3) Salpetersaures Quecksilberoxyd giebt mit Kairin orangegelbe Mischung, dann schmutzigbraunen Niederschlag (Antipyrin giebt weissen Niederschlag)[1].

4) Mit Fröhde's Reagens färbt sich Kairin schwach violett, am Rande grün, dann hellblau. Uebergiesst man mit Fröhde's Reagens und giebt gleich Wasser hinzu, so färbt sich die Mischung olivengrün und dann allmählig schön rosa. Löst man in Wasser und giebt dann Fröhde's Reagens hinzu, so zeigt sich gleich Rosafärbung, die später in Himbeerroth übergeht. Löst man in Vanadinschwefelsäure und giebt gleich Wasser hinzu, so zeigt sich blut- und später kirschrothe Färbung, die auch in Wasserlösung durch das Reagens entsteht.

Nach *Durchgang des Kairins durch den Thierkörper* findet es sich theilweise unzersetzt in dem meistens tiefgrün gefärbten Harn wieder. Vergift. s. b. Koppel a. a. O.

Antipyrin kommt als ein fast farbloses, bei 113° schmelzendes Krystallpulver in den Handel, es schmeckt bitter, löst sich nach Schweissinger in 50 Th. Aether, sehr leicht in Wasser, in 13 Th. Alkohol, sehr leicht in Chloroform, färbt sich bei höherer Temperatur roth, dann braun. Der rothe Rückstand nach dem Erhitzen ist in Alkohol und Chloroform löslich.

Antipyrin lässt sich aus saurer und alkalischer Lösung durch Benzol und besser noch durch Chloroform, nicht durch Petroläther ausschütteln.

Reactionen des Antipyrins:

1) Es färbt sich in Berührung mit einer Eisenchloridlösung rothbraun (1 : 20000 noch erkennbar); die Mischung wird auf Zusatz eines Tropfens Schwefelsäure farblos (Unterscheidung von Kairin).

2) Mit salpetriger Säure (2—3 Tropfen rauchende Salpetersäure mit wenig arseniger Säure) färbt sich Antipyrin in verdünnter Wasserlösung schön grün (erkennbar selbst bei 1 : 10000). Erwärmt man die grüne Flüssigkeit und setzt dann noch rauchende Salpetersäure hinzu, so färbt sie sich blutroth, scheidet purpurfarbenes, in Chloroform lösliches Oel ab. (Kairin färbt sich mit salpetriger Säure orangeroth).

3) JJK fällt aus Antipyrinlösungen rothgelben, in der Wärme löslichen Niederschlag (1 : 1000), KQJ gelbe Krystalle (1 : 1000), T. weissen Niederschlag (1 : 1000), Zinnchlorür und Quecksilberchlorid (1 : 100) weissen, P. nur in conc. Lösungen gelben Niederschlag.

4) Antipyrin löst sich in Vanadinschwefelsäure mit prachtvoll grüner Farbe.

---

[1]) Diese und die eben angegebenen Reactionen des Kairins hat Schweissinger — Arch. d. Pharm. Jg. 1884, p. 686 — beschrieben. Vergl. auch p. 302.

Im (mitunter dunkelbraunen) Harn von Patienten, welche Antipyrin gebraucht hatten, konnte Schweissinger dieses direct oder nach Behandlung mit Thierkohle durch die Reaction mit Eisenchlorid nachweisen. Im Körper verbreitet es sich schnell, so dass es in allen Organen nachweisbar [1]). In geringer Menge geht es in die Milch über.

Das in der Medicin verwendete *Salipyrin* wird durch Kochen mit HCl in Salicylsäure und Antipyrin zerlegt, deren React. dann möglich werden. Ueber das *Tolypyrin* (p Tolyldimethylpyrazolon) und *Orthotolypyrin* vergl. v. z. Mühlen „Ueber zwei neuere Arzeneimittel" Diss. Dorpat 1894. Von z. Mühlen fand, dass beide in ihren Reactionen ziemlich mit dem Antipyrin übereinstimmen und wie dieses durch Chloroform ausgeschüttelt werden können. Er konnte sie unverändert im Harn des Menschen (nach 2—3 Grm.) wieder auffinden. Auch in der Leber, Magendarmschleimhaut, Galle, Speichel und Blut gelang ihm der Nachweis.

Thallin wird besonders als Sulfat oder Tartrat verwendet. Ersteres ist in ca. 5 Th. kalten Wassers, ca. 100 Th. Alkohols, kaum in Aether löslich. Letzteres soll sich in ca. 10 Th. Wasser lösen und auch in Alkohol schwerer als das Sulfat löslich sein.

Beim *Ausschütteln* saurer Thallinsulfatlösungen wurde nur ein geringer Uebergang in Benzol und Chloroform (rosa Rückstände) wahrgenommen. Aus der ammoniakalisch gemachten Lösung (rosa gefärbt) ging Thallin in Petroläther, leichter in Benzol etc. über. Wahrscheinlich wird auch hier die Alkalescenz besser durch Natr. bicarbon. hervorgerufen.

Reactionen des Thallins:

1) In den Lösungen der Thallinsalze bewirkt Eisenchlorid (bis 1 : 100000) smaragdgrüne Färbung, die auch auf Zusatz von Schwefelsäure bleibt, durch Reductionsmittel verändert wird. Natriumthiosulfat macht die Lösung violett und weinroth, Zinnchlorür nach einiger Zeit rosaroth, Oxalsäure gelb, beim Erhitzen safranfarben. Auch Chromsäure und Bichromate, Quecksilberoxydnitrat, Chlor, Brom, Jod, Silbernitrat, Goldchlorid (1 : 100000), Kaliumeisencyanid veranlassen in Thallinlösungen grüne Färbungen (Ueberschuss zu vermeiden).

2) Dämpfe von Salpetersäure, rauchende Salpetersäure, Schwefel- und Salpetersäure färben festes Thallin roth und braun.

3) Pikrinsäure fällt aus Thallinlösungen gelben Niederschlag, auch die meisten übrigen Alkaloidreagentien fällen. (Tannin und Quecksilberchlorid nicht).

Nach Einführung in den Thierkörper per os wird Thallin ziemlich schnell resorbirt und ist dann auch in den Organen nachweisbar. Später wird es aber grossentheils oder vollständig zersetzt, so dass es nicht immer mit Sicherheit im Harn nachgewiesen werden kann. In diesem kommt vorzugsweise ein Zersetzungsproduct vor, welches

---

[1]) Blumenbach, Beitr. zur for. chem. Nachweis des Thallins und Antipyrins. Diss. Dorpat 1885. Vergift. s. Koppel a. a. O,

ihn dunkelgrünbraun färbt. Dies Produkt kann durch Petroläther aus saurer Lösung ausgeschüttelt werden und hinterbleibt nach Verdunstung als dunkelgrüner Rückstand. Der Fäulniss widersteht Thallin und Antipyrin eine Zeit lang ziemlich gut. (Vergl. die oben citirte Dissertation Blumenbach's und meinen Aufsatz im Jg. 1886 der Pharm. Ztschr. f. Russland.)

§. **369.** Vom **Pyridin**, das ja ein aus vielen Alkaloiden abscheidbares Zersetzungsproduct darstellt, möge hier bemerkt werden, dass es von Hunden zu 1 Grm. täglich lange ohne Schaden ertragen wird (W. His), dass es im Harn unzersetzt nicht wiederzufinden war, aber als Methylpyridylammon abgeschieden werden soll. Ferner mag hervorgehoben werden, dass unter den Producten der *Fäulniss* thierischer und pflanzlicher Körper, bei der nur selten Chinolin und dessen Abkömmlinge beobachtet wurden, häufiger Derivate des Pyridins aufgefunden worden sind. Schon in §. 229 ff. wurden als solche *Parvolin* und *Collidin* ($C^8H^{11}N$), *Methylparvolin* ($C^{10}H^{15}N$), *Hydrocollidin* erwähnt.

Ein Theil dieser flüchtigen Basen interessirt uns auch als Bestandth. des *Oleum animale foetidum*, mit dem selbst nach äusserl. Anwendung Vergiftungen beobachtet wurden. [1])

Pyridin wird aus saurer Lösung nicht, aus alkalischer wohl durch Petroläther, Benzol und Chloroform ausgeschüttelt und hinterbleibt beim Verdunsten seiner Ausschüttelungen mit äth. Salzsäure an Zimmerluft als hygrosk. Masse, die über Schwefelsäure krystallinisch (doppelbrechend) wird. Aus säurefreien Lösungen 1 : 4000 wird es durch KWJ (N. in verd. Schwefelsäure löslich), aus solchen Lösungen 1 : 2000 durch PW, PM gefällt (Niederschläge in verd. Schwefelsäure nicht löslich), bei 1 : 1000 durch JJK und BBK (N. in verd. Säure nicht löslich), durch $AuCl^3$ (N. in verd. Säure leicht löslich) und — nach kurzer Zeit krystallinisch — durch P gefällt. Bei 1 : 500 geben KKJ und Gerbsäure Fällungen, nicht aber $PtCl^4$ und KQJ. Mit concentrirter Schwefelsäure, Vanadinschwefelsäure und Fröhde's Reagens werden keine Farbenreactionen erhalten.

Die α-, β- und γ-Verbindung, deren Siedepunkte resp. bei 130°, 142° und 143° liegen, scheinen in diesen Beziehungen nicht wesentlich zu differiren. Picolin interessirt uns auch als Bestandth. d. Tabaksrauches (§. 333) *Collidin* = Trimethylpyridin ist in Wasser schwer lösl., siedet bei 171—172°. Das *Methylparvolin* ist in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Es ist leicht oxydirbar. Seine HCl-Verb. wird allmählig rosaroth, seine $PtCl^4$-Verb. ist dunkelroth.

§. **370.** Das **Picolin**, von welchem stark giftige Wirkungen bei Warm- und Kaltblütern beobachtet worden sind, lässt sich aus saurer Lösung durch Petroläther, Benzol, Chloroform nicht ausschütteln; aus ammoniak. wird es schon durch Petroläther aufgenommen. Mit äth. Salzsäure verdunstet, giebt es an Zimmerluft amorphen Rückstand, der erst nach längerem Stehen über Schwefelsäure krystallinisch wird und der stark aromatisch riecht. Mit $PtCl^4$ giebt Picolin ein in Wasser leicht lösliches, in Alkohol schwer lösliches Doppelchlorid, welches leicht krystallisirt.

Pyrrhol, welches gleichfalls im Theer und Ol. animale vorkommt, soll nach Ginzburg ein Protoplasmagift sein, dass bei höheren Thieren Albuminurie, Hämoglobinurie und Icterus bewirkt. Im Harn soll es theils unverändert, theils als Sulfosäure vorkommen. Es lässt sich durch Petr.,

---

[1]) Tödl. Verg. eines Knaben nach Einreibungen beschreibt Nebler. Ch. Ctrbl. Jg. 1892. I. p. 221.

[2]) Vergl. Oechsner de Coningk und Pinet Bullet. d. l. soc. chim. de Paris T. 39, p. 113.

Benzol und Chlorof. aus saur. und alkal. wässr. Lös. ausschütteln, färbt mit HCl befeuchteten Fichtenspahn carminroth, giebt mit Allylverbind. und Phloroglucin rothe Färbung. Mischt man P. mit alkoh. Lös. von Benz- oder Zimmtaldehyd und HCl, so wird die Mischung mit Eisenchlorid dunkelroth. Benzochinon macht grün, Isatin + SO^4H^2 blau.

Charakteristische Eigenschaften der wichtigeren nicht alkaloidischen Gifte dieser Gruppe.

Aromatische Säuren. Salicylsäure und Ester derselben, Benzoesäure und Saccharin.

§. **371. Allgemeines.** Häufiger sind Vergiftungen durch Ueberdosen der **Salicylsäure** beobachtet. Sie, ihre Salze und Ester interessiren uns ausserdem auch als häufig benutzte Medicamente und wegen der Anwendung, welche die Säure selbst zum Conserviren von Nahrungs- und Genussmitteln gefunden hat.

Benzoësäure hat zu Vergiftungen bisher wohl keinen Anlass gegeben, aber auch sie und ihre Salze werden häufig als Medicament benutzt und könnten so in Objecte gerichtl. Untersuchungen gelangen.

§. **372. Salicylsäure** wird nach Einführung per os schnell resorbirt und tritt bald im Harn wieder auf, theils als Natronsalz, theils als Salicylursäure und (nach Byasson) in Form eines salicinartigen Körpers. Häufig giebt der Harn direkt mit Eisenchlorid die bekannte Salicylsäurereaction. Die Abscheidung auf diesem Wege soll sich nur langsam vollenden (Feltz). Bei Vergiftungen ist häufiger Albuminurie, Haemoglobinurie und dergl. wahrgenommen, bei Hunden auch einige Male Erbrechen blutiger Massen.

Auch durch die Haut (Bourget) und von anderen Stellen des Körpers aus werden Sal. und ihre Verbind. resorbirt, selbst das so schwerlösliche Salol soll von Wundflächen aus aufgenommen werden [1]).

Nachweis. *Salicylsäure* kann aus sauren wässrigen Auszügen nach §. 225 mitunter schon spurweise durch Petroläther, leichter durch Benzol, Chloroform, Aether und Amylalkohol ausgeschüttelt werden. Bei der Destillat. wässriger oder alkoholischer Auszüge kann ein kleiner Theil mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigen, man hüte sich desshalb beim Phenolnachweis vor Irrthümern.

Aus *Bier* und *Wein* [2]), die man direkt der Ausschüttelung unterwerfen kann, geht Sal. in Petroläther meistens nicht über, so

---

[1]) Vergiftungen mit Sal. vergl. Jahresber. d. Pharm. Jg. 1877—80, ferner Kobert „Intoxication" Ibid. ist auch über die Wirkungen des Salols, namentlich dessen Einfluss auf die Niere nachzusehen.

[2]) Reiner Wein liefert mitunter beim Ausschütteln eine Subst., welche sich mit Fe^2Cl^6 blau aber nicht rothviolett wie Sal. färbt. Auch aus Darrmalz und damit angefertigtem Bier hat Munsche eine Substanz ausgeschüttelt, welche sich gegen Fe^2Cl^3 wie Salicylsäure verhält, Brand be-

dass man mit diesem Fusel etc. fortschaffen kann. Die folgende Behandlung mit Aether, oder Benzol oder Chlorof. wird dann die Sal. isoliren lassen.

Will man aus *Harn* auch die als Salicylursäure vorhandene Sal. isoliren, so hat man vor dem Ausschütteln mit HCl zu erwärmen.

Salicylsäure bildet bei 156° schmelzende Nadeln, lösl. in 440 Th. kaltem und 13 Th. siedenden Wassers, in ca. 2 Th. Alkohol, 2 Th. Aether, noch leichtlösl. in Chloroform. Mit Boraxlösung, von der sie in reichlicher Menge gelöst wird, nimmt sie bitteren Geschmack an, während sie sonst rein sauer schmeckt.

Reactionen:

1) Eisenchlorid färbt in Wasser, Alkohol und Aetherlösungen violett [1]) (alkal. reag. Subst. stören). Die React. gelingt noch bei 1 : 100000 und ist viel empfindlicher als die des Phenols, die ausserdem in Alkohollösung nicht eintritt. (Spectrum nicht charakter.).

2) Bromwasser und Plugge's Reag. wirken auf Sal. wie Phenol (§. 185).

3) Mit Kupfersulfat wird die Lös. der Sal. schön grün (Alkalien stören).

4) Erwärmt man mit 4 cc. Methylalkohol und 0,5 cc. SO^4H^2, so entwickelt sich der Geruch von Gaultheriaöl. Diese Reaction erhielt Hurtmann auch bei Mischungen mit Phenol.

5) Fröhde's Reagens färbt blauviolett, beim Stehen einer Mischung mit Natriumnitrit und etwas SO^4H^2 tritt allmählig Rothfärbung ein.

Von den in der Medicin häufiger verwendeten Salzen ist das in Wasser leichtlösliche *Natriumsalz* in erster Linie zu nennen, daneben das des *Lithiums* und *Ammoniums*, ferner die schwerer lösl. *Wismuth-* und *Quecksilberverbindungen.* Einiger Combinationen mit Coffein, Theobromin, Chinin, Narcein, Physostigmin etc. ist schon früher gedacht, ebenso des Salipyrins. Von Estern ist namentlich der des Phenols = *Salol*, des β Naphtols = *Betol* bemerkenswerth.

Salol ist in Wasser fast unlöslich, mit gelber in der Wärme rother Farbe wird es von SO^4H^2 aufgenommen; Eisenchlorid macht dann grün, nach Wasserzusatz violett. Direct oder bei Gegenwart von Wasser färbt es Fe^2Cl^6 nicht, wohl aber bei Gegenwart von Alkohol.

Betol ist gleichfalls in Wasser schwerlöslich, aber wenn man mit Wasser es kocht, so giebt die erkaltete Lösung mit Fe^2Cl^6 violette Färbung. Auch in Alkohol tritt diese ein. Kocht man mit Kalkmilch und filtrirt dann, so ist das Filtrat blau fluorescirend und giebt mit wenig HCl und Fe^2Cl^6 gleichfalls die Farbenreaction. In SO^4H^2 löst es sich gelb, diese Lösung wird mit NO^3H olivengrün (Alphol blau), mit Chloralhydrat orange, später rothviolett und roth, grün fluorescirend, mit Fe^2Cl^6 violett, dann rothbraun, mit Bromalhydrat ziegelroth, dann violett, mit Furfurolwasser rosa, dann violett, mit KNO^2 violettbraun (Alphol grün), mit verd. Aceton gelb, Rohrzucker rothviolett. Vanadinschwefelsäure löst grün, blau, dann violett. Nach Erwärmen mit SO^4H^2 und Jodoform sieht man (beim Erkalten) Grünfärbung.

---

schreibt jene als leicht flüchtig, aber durch das Fehlen der Millon'schen (Plugge'schen) React. von Sal. verschieden. Ch. Ctrbl. Jg. 1893, II, p. 500 und p. 698.

[1]) Lösl. Salicylate färben zunächst roth, nach dem Ansäuern violett.

Es wird aus sauren Flüssigkeiten schon durch Petroläther, Benzol etc. ausgeschüttelt (Alphol, das mit KHO und Chloroform blau wird, verhält sich ebenso). Dasselbe gilt von den 3 *Kresalolen*. Alle diese werden in alkoh. Lösung mit Fe^2Cl^6 violett (HCl hebt auf). Vanadinschwefelsäure löst die Metaverb. hellblau, grün und braun werdend, die Paraverb. grün, blau und lila, die Orthoverb. olivengrün dann grau, Fröhde's Reag. löst erstere blau, dann grün und schwarzblau werdend, die Paraverb. schön blau, dann violett und braun werdend, die Orthoverb. violett mit blau und grünen Streifen, zuletzt smaragdgrün. Die Paraverb. wird weiter mit Erdmann's Reag. rothbraun, dann kirschroth, die Orthoverb. gelb, dann dunkelgrün, dann orange. SO^4H^2 und $K^2Cr^2O^7$ färbt sich mit der Paraverb. grün, der Orthoverb. orange bis olivengrün. SO^4H^2 und KNO^3 werden mit der Paraverb. gelb und orange, mit der Orthoverb. gelb, olivengrün und wieder eigelb. SO^4H^2 und KNO^2 werden mit ersterer rothbraun, mit letzterer braun, schön grün, blau, mit rosa, später violettem Rand.

Salacetol (Acetolsalicylsäureester), der gleichfalls mit Petroläther ausgeschüttelt wird, färbt sich mit Fr. R. violett, Vanadinschwefelsäure grün, SO^4H^2 und KNO^3 carmoisin und in Alkohollös. mit Fe^2Cl^6 violett.

§. **373.** **Benzoesäure** kann ebenfalls nach §. 225 aus sauren Lösungen (aus Bier und Wein direct) durch Chloroform oder Aether ausgeschüttelt werden [1]). Auch sie ist mit Wasserdämpfen etwas flüchtig.

Ihre farbl. Krystalle schmelzen bei 120°—121°. Lösl. ist sie in 380 Th. kalt. und 15 Th. heissem Wasser, etwa 2 Th. abs. Alkohol, etwa 3 Th. Aether.

In der genau mit NH^3 gesättigten Lösung giebt sie mit Fe^2Cl^6 gelbrothen, mit $AgNO^3$ weissen Niederschlag (nicht in der Lös. der Säure selbst.)

Vergl. auch §. 15. 5.

Von ihren *Salzen* werden gleichfalls das des Na, Li, NH^4 und Combinationen mit Theobromin etc. häufiger benutzt. Benzoesäure geht bekanntlich im Körper in Hippursäure über, man übersehe aber nicht, dass auch Hippursäure leicht wieder sich in Benz. zurückverwandelt.

§. **374.** Anhangsweise mögen hier ferner einige Bemerkungen über **Saccharin** angefügt werden, welches jetzt so häufig als Zuckerzusatz angewendet wird. Ueber die durch S. bewirkten Störungen in der Verdauung vergl. Plugge[2]), Dujardin-Beaumetz, Petschek und Zesner, Kornauth u. A.[3])

Saccharin (Orthosulfaminbenzoesäure) lässt sich aus sauren Wasserlösungen (Ansäuern mit PH^3O^4) nach C. Schmidt durch Aether und Mischungen desselben mit gleichem Volum Petroläther ausschütteln. Es hinterbleibt beim Verdunsten der Ausschüttelungen als farblose Masse (mitunter krystallinisch), in 400 Th. kaltem und 28 Th. warmem Wasser, in 50 Th. Weingeist löslich, in Wasserlösung 1:50000 noch süss schmeckend. Löst man nach Pinette das Saccharin in Natronlauge und verdunstet man wieder, um schliesslich bei 250° den Rückstand zu erhitzen, so muss die in Wasser wieder gelöste Schmelze nach dem Sättigen mit verd. Schwefel-

---

[1]) Um Benzoesäure von Salicylsäure zu trennen, kann man letztere durch Brom in die unlösl. Bibromsalic. umwandeln. Nachw. in Nahrungsmitteln siehe auch bei Mohler in Ch. Ctrbl. Jg. 1890 p. 879.

[2]) Med.-chir. Rundschau Jg. 1889.

[3]) Jahresber. f. Pharm. Jg. 1889, 1890, 1891. Ueber die Wirkungen des neuerdings als Ersatz des Saccharins empfohlenen *Dulcins* vergl. Kobert im Med. Centrbl. Jg. 1893 und Apoth. Ztg. Jg. 1894 N. 36.

säure die Reactionen der Salicylsäure (§. 372) geben.[1]) Schmilzt man mit KHO und KNO^3, so giebt der Rückstand Schwefelsäurereaction.

§. **375.** Auch über das **Vanillin** (Methylprotocatechualdehyd) mögen hier einige Worte gesagt sein. Dasselbe bildet nadelf. Krystalle mit vanilleartigem Geruch, bei 80°—81° schmelzend, schwer in kaltem, leicht in warmem Wasser, Alkohol und Aether lösl. Durch Aether lässt es sich aus Wasser, aus Aether durch Natriumbisulfitlösung ausschütteln. Aus letzterer Lösung kann es nach Uebersättigung mit verd. SO^4H^2 durch Aether wiedergewonnen werden. Seine Wasserlösung färbt sich mit Eisenchlorid blau, seine Weingeist-Solution wird bei Zusatz von Thiophen und SO^4H^2 grün bis blaugrün. (Vergl. auch §. 209.)

In einzelnen Eigenschaften ist der Benzoesäure die **Zimmtsäure** ziemlich ähnlich, so z. B. darin, dass auch sie in ähnlicher Weise ausgeschüttelt werden kann. Zimmts. unterscheidet sich von jener dadurch, dass sie schwerer löslich ist und beim Erwärmen mit Natronlauge und Hypermanganat den Geruch des Bittermandelöles entwickelt.

Cantharidin und andere Vesicantien.

§. **376.** Cantharidin ist der hauptsächlichste Bestandtheil der **spanischen Fliegen** [2]) (Lytta vesicatoria Fabr. und Lytta Pallasii Br.) und der aus diesen bereiteten pharmaceutischen Präparate. Auch in einigen anderen Lyttaarten und in verwandten Insecten aus der Gattung Mylabris, Meloe etc. findet sich derselbe Bestandtheil.

Mit den spanischen Fliegen ist und wird nicht selten Missbrauch getrieben und dieselben bilden daher häufiger den Gegenstand forensisch-chemischer Untersuchungen. Namentlich sind es das Pulver und die Tinctur dieser Substanz, welche häufig ihrer vermeintlich erotischen und abortiven Wirkungen halber angewendet werden. Ob eine Vergiftung mit tödtlichem Ausgange, durch reines Cantharidin veranlasst, beim Menschen zur Beobachtung gekommen, kann ich nicht entscheiden [3]). Cantharidin wirkt sowohl im freien Zustande, als auch wo es an Basen gebunden vorkommt, sehr giftig (Anwend. einiger cantharidins. Salze bei Tuberculose etc.).

§. **377.** Unter den **Erscheinungen** [4]), die bei Vergiftung durch innerlichen Gebrauch von Cantharidin oder Canthariden beobachtet worden, sind folgende hervorzuheben. Das heftige Erbrechen, die

---

[1]) Saccharin mit Resorcin und SO^4H^2 erhitzt, giebt Fluorescin. Die Reaction ist noch neuerdings von Gantter als brauchbar bezeichnet, aber doch nur mit Vorsicht zu verwerthen, weil auch Resorcin mit SO^4H^2 allein fluorescirende Substanz liefern kann.

[2]) Die käuflichen Canthariden enthalten zwischen 0,33—0,52 % Cantharidin. Ueber andere blasenziehende Insecten ist eine Abhandlung Cooke's einzusehen, welche sich in mehreren Nrn des Jahrg. 1871 des Pharmaceutical. Journ. and Transact. befindet, ferner Beguin, „Hist. des Insectes vesicants". Soissons 1874.

[3]) Ueber einen pharmacologischen Versuch an einen Menschen, der allerdings ziemlich ernsthafte Resultate herbeiführte, berichtet Schroff, Zeitschr. d. Ges. der Aerzte in Wien, XI. Jahrg. p. 490.

[4]) Ausführlicher habe ich über diesen Gegenstand in der Pharmaceutischen Zeitschr. f. Russland, Jg. VI, p. 1 u. den Beitr. z. gerichtl. Chem. 234 berichtet.

Entzündungserscheinungen, die in Mund, im Oesophagus, Magen und Darm, soweit das Gift vorgedrungen, selten fehlen, die Entzündungen in der Niere [1]), in der Harnröhre (beide auch nach Subcutananwendung), falls nach der Intoxication noch Harn gelassen worden, Faserstoffgerinnsel, Eiweissgehalt und alkalische Reaction im Harn. Dass selbst bei ausgedehnter *äusserlicher* Anwendung von Cantharidin (Spanischfliegenpflaster, namentlich Cantharidensalbe) tödtliche Vergiftungen möglich sind, ist nachgewiesen. Bei subcutaner Application kleiner Mengen des Giftes, auch bei direkter Injection ins Blut, sieht man bei Katzen und Hunden schnell den Tod eintreten, auch bei ihr fehlt die Entzündung im Tractus intestinalis meistens nicht, wie auch hier dem Tode meist Erbrechen und starke Durchfälle, namentlich aber eine exquisite Absonderung von Schleim in den Tractus vorauf gehen.

Das Cantharidin [2]) verhält sich wie das Anhydrid einer Säure, welches von Kali-, Natron- und Ammoniaksolution ziemlich leicht gelöst und in geringer Menge auch von Schwefel-, Phosphor- und Milchsäure, leichter von Ameisensäure, aufgenommen wird. Die so entstehenden Verbindungen diffundiren schnell durch thierische Häute. Selbst die Salze mit Kalk, Magnesia und Thonerde und den schweren Metallen sind meistens nicht ganz unlöslich. Auch Kochsalzlösung allein vermittelt innerhalb 24 Stunden die Dialyse von soviel Cantharidin, dass man damit Blasen ziehen kann. Die Symptome, welche wir bei einer Vergiftung mit Cantharidin beobachten, machen einen schnellen Uebergang in das Blut wahrscheinlich.

§. **378. Resorption.** Dass aber ein solcher Uebergang von unverändertem Cantharidin ins Blut wirklich stattfindet und dass dieses Gift sogar theilweise durch den Harn wieder entleert wird, dafür sind die Beweise geliefert worden [3]).

Wie aus dem Blute und Harne, so haben wir auch aus Leber, Nieren, Herz, Hirn, Muskelfleisch, namentlich aber aus dem Inhalte des Magens und Darmes und aus den Faeces damit vergifteter Thiere das Gift wieder abgeschieden. In den erstgenannten Organen fand sich das Gift auch nach subcutaner Application. Da bei Cantharidinvergiftungen stets auch die Faeces und der Inhalt der untersten Theile des Darmes noch Cantharidin enthielten und bei Subcutananwend. eine Abscheidung in den Magen und Darm nicht ausgeschlossen erscheint, so sind auch diese bei der Untersuchung zu berücksichtigen. Im Harne liess sich bei Vergiftung

---

[1]) Ueber die Veränderungen in der Niere vergl. Kobert, „Comp. d. pr. Toxicologie". Stuttgart. Enke, 1887, p. 70.

[2]) Vergl. Архивъ судебной мед. и обществ. гиг. T. 1. — Pharm. Zeitschrift für Russl. Bd. 3, p. 165 u. 6, p. 1 und 143. — Blum: „Beiträge zur Kenntniss des Cantharidins". Magist. Dissertation. Dorpat 1865. — Radecki: „Die Cantharidinvergiftung". Doctordissert. Dorpat 1866. — Masing: „Die Salze des Cantharidins mit unorg. Basis". Magist. Dissert. Dorpat 1866.

[3]) Vergl. Radecki a. a. O. u. Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jg. 6, p. 1.

mit Cantharidin stets dann von dem Gifte nachweisen, wenn derselbe alkalisch reagirte und Albumin enthielt. Cantharidingehalt habe ich in dem Inhalte einer durch Spanischfliegenpflaster gezogenen Hautblase meistens nicht darthun, dagegen das Vorhandensein von Cantharidin im Harn nach äusserlichem Gebrauch von Spanischfliegenpflaster oder Unguentum cantharidum unzweideutig feststellen können. Auch Pettenkofer hat schon früher in dem Blute eines Knaben, dem einige Tage vor dem Tode ein Emplastrum Cantharidum auf das Rückgrat gelegt war, eine blasenziehende Substanz constatirt.

Cantharidin ist sehr *beständig*. Wir haben aus einer Katzenleiche, die nach der Vergiftung mit Cantharidin 84 Tage in einem geheizten Raume aufbewahrt war, noch Cantharidin wiedergewinnen können und ich zweifle nicht daran, dass es aus einer exhumirten menschlichen Leiche noch nach 6 Monaten und länger wieder isolirt werden könnte.

§. **379. Immunität.** Das Cantharidin bietet ein interessantes Beispiel einer Substanz dar, die für einzelne Thiere (Kaninchen, Hunde, Katzen, Enten) ein starkes Gift, für andere, trotzdem es resorbirt und später excernirt wird, fast ohne Wirkung zu sein scheint (Igel, Hühner, Truthühner, Frösche). Im Muskelfleische von Hühnern, die mit spanischen Fliegen gefüttert waren, lässt sich Cantharidin nachweisen. Eine mit solchem Fleische gefütterte Katze starb unter allen Symptomen einer Cantharidinvergiftung [1]).

§. **380. Nachweis.** Cantharidin ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich. Aus sauren wässrigen Lösungen lässt es sich durch Benzol, Aether, Chloroform, Amylalkohol ausschütteln, ebenso wo freies Cantharidin in solcher Flüssigkeit suspendirt ist. Aus diesem Grunde kann man dem Cantharidin bei der Untersuchung auf Alkaloide begegnen (§. 225. IV). Es können zur Untersuchung auf Cantharidin demnach die betreffenden Auszüge von der Untersuchung auf Alkaloide verwendet werden, doch ist man nicht sicher, dass durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure alles Cantharidin dem Objecte entzogen wird. In Wasser lösliche Basen, auch Magnesia- und Zinkoxyd, verbinden sich mit dem Cantharidin zu Salzen, die in Wasser leichter löslich sind, als das freie Cantharidin. Aus der Lösung dieser Salze lässt sich Cantharidin durch Aether, Chloroform etc. nicht ausschütteln. Aus den Salzen mit Kali, Natron etc. wird Cantharidin durch stärkere Säuren wieder abgeschieden. Wenn in einer Kalilösung von Cantharidin zugleich Fettsäuren vorhanden sind, so bleibt beim Uebersättigen mit Schwefelsäure ersteres zunächst in der wässrigen Flüssigkeit.

Cantharidin ist zwar an sich wenig flüchtig, in beträchtlicherer Menge sublimirt es erst bei etwa 180°. Dagegen wird es in Ge-

[1]) Und 1894 wurde eine Massenerkrankung von Soldaten in Algier besprochen, welchen Frösche zur Nahrung gedient, die selbst cantharidinhaltige Käfer genossen hatten.

meinschaft mit Wasserdämpfen, Alkoholdämpfen etc. schon bei weit niederer Temperatur verflüchtigt[1]).

Die **Abscheidung** des Cantharidins gelingt am Besten durch Ausschütteln mit Chloroform. Man erhält dabei meist fetthaltige Rückstände, welche bei mikroskopischer Beobachtung, auch falls überhaupt Cantharidin in ihnen enthalten sein sollte, doch nur dann krystallinische Partikelchen zeigen dürften, wenn grössere Mengen des Giftes zu erwarten sind. Dagegen wird, selbst wenn nur 0,00014 Grm. Cantharidin anwesend sind, dieses Quantum hinreichen, um auf der Haut des menschlichen Körpers Blasen hervorzurufen.

Bei Untersuchung von *Harn* kann man so verfahren, dass man denselben mit SO^4H^2 sauer macht und direct mit Chloroform behandelt. Nur wenn grosse Mengen Eiweiss vorhanden wären, würde man besser dieses erst durch Alkohol fällen.

Durch folgende Methode konnten wir bei Untersuchung von Blut und Körpertheilen Cantharidin isoliren: Die zu untersuchenden Substanzen werden, wenn nöthig, fein zerschnitten, mit Kalilauge (1 Theil Kalihydrat mit 12—15 Th. Wasser)[2]) so lange erhitzt, bis eine durchaus gleichartige Flüssigkeit entstanden ist. Die Flüssigkeit wird, nachdem sie erkaltet, wenn nöthig, mit Wasser verdünnt, dann mit Chloroform ausgeschüttelt, um Verunreinigungen fortzunehmen. Nachdem das Chloroform abgetrennt worden[3]), wird mit SO^4H^2 übersättigt und sogleich mit etwa dem 4fachen Volum Alkohol von 90—95% Tr. gemischt. Das Gemisch wird eine Zeitlang im Sieden erhalten, dann heiss filtrirt, das Filtrat möglichst stark erkaltet und noch einmal filtrirt, dann durch Destillation vom Alkohol befreit. Die zurückbleibende wässrige Flüssigkeit wird nun mit Chloroform in der oben beschriebenen Weise behandelt, nachdem zuerst die an den Wandungen der Retorte haftenden Substanzen, soweit sie in Chloroform löslich sind, durch dasselbe aufgenommen worden. Alle Chloroformauszüge werden verdunstet, der Rückstand auf seine blasenziehende Kraft untersucht. Aus Gemengen von 0,1 Grm. Cantharidenpulver mit 100 cc. Speisemischung konnte ich so noch Cantharidin abscheiden.

Die nach obiger Methode durch Erhitzen mit Kali erhaltene Masse kann man auch der Dialyse unterwerfen, dann das Diffusat mit Schwefelsäure übersättigen und sogleich mit Chloroform ausschütteln (§. 15. 6).

Der Versuch, aus dem Rückstande der obengenannten Körpertheile krystallinisches Cantharidin zu gewinnen, wird mitunter erfolglos bleiben. Von der blasenziehenden Eigenschaft überzeugt man sich am besten, indem man das noch warme, in Oel auf-

---

[1]) Vergl. Rennard, „Das wirksame Princip im wässrigen Destillate der Canthariden". Diss. Dorpat 1871.

[2]) Blut bedarf etwa das Doppelte an Kalilauge.

[3]) Vergl. auch Husemann im N. Jahrb. f. Pharm. Bd. 30, p. 1.

genommene Residuum in Flanell oder sogenannte englische Charpie einziehen lässt und mit Heftpflaster auf der Brust [1]) befestigt.

Selbstverständlich muss man, wie ich das schon oben angedeutet habe, dafür Sorge tragen, dass nicht die Chloroformlösung, die man verdunsten will, durch anhängende Schwefelsäure verunreinigt sei. Man kann, wenn man die saure wässrige Flüssigkeit nicht sehr sorgfältig entfernt, sehr grosse Fehler machen.

Sollte man erwarten dürfen, dass etwas grössere Mengen gefunden werden, so behandle man den Rückstand nach dem Verdunsten des Chloroforms mit Petroleumäther, welcher fast nur Fett löst und dann mit einigen cc. 90 $^0/_0$igen Alkohols. Derselbe würde neben vielen fremden, färbenden Stoffen soviel Cantharidin lösen, dass mit dem Verdunstungsrückstande der Lösung Blasen hervorgebracht werden können. Der grössere Theil des Cantharidins aber würde ungelöst zurückbleiben und an seiner krystallinischen Beschaffenheit, seiner Schwerlöslichkeit in Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, seiner Löslichkeit in Chloroform und in verdünnter warmer Kali- und Natronlauge erkannt werden.

§. 381. **Eigenschaften.** Die Krystallform des Cantharidins ist rhombisch. Es kommen vierseitige Säulen mit vierflächiger Zuspitzung, häufig auch tafelförmige Krystalle vor. 100 Theile Alkohol (99 $^0/_0$ Tr.) lösen bei 18° C. 0,125 Theile; ebensoviel Schwefelkohlenstoff 0,06 Theile; Aether 0,11 Theile; Chloroform 1,20 Theile; Benzol 0,20 Theile Cantharidin. Chromsaures Kali, mit Schwefelsäure gemengt, zersetzt das Cantharidin, indem das Erstere zu grünem Chromoxyd reducirt wird.

Um das Cantharidin weiter zu constatiren, kann es in möglichst wenig Kali- oder Natronlauge gelöst werden. Die Lösung muss beim Verdunsten im Wasserbade Krystalle eines Salzes liefern, die in Alkohol schwer löslich sind, deren nicht zu verdünnte wässrige Lösung mit Chlorcalcium und Chlorbaryum weisse, mit Kupfervitriol und schwefelsaurem Nickeloxydul grüne, mit schwefelsaurem Kobaltoxydul rothe, mit Bleizucker, Quecksilberchlorid und Silbersalpeter weisse krystallinische Niederschläge liefert. Die Formen dieser gehören, mit Ausnahme der des klinorhombischen Bleisalzes, dem rhombischen Systeme an. Mit Palladiumchlorür entsteht sofort ein gelber, haarförmig krystallinischer Niederschlag, dem später noch Krystalle, die mit dem Nickel- und Kupfersalze isomorph sind, folgen. (Vergl. Masing a. a. O.)

§. 382. Als **Corpus delicti** reiche man eine Probe des Cantharidin oder seiner ebengenannten Metallniederschläge ein. Gelingt es nicht, das Gift rein zu isoliren, so muss man sich darauf beschränken, eine Probe des blasenziehenden Rückstandes, der beim Verdunsten der Chloroformlösung bleibt, vorzulegen.

Hat man Cantharidin in Substanz abgeschieden, so kann man die aus einer bekannten Menge des Objectes gewonnene Masse auf einem tarirten Filter sammeln und wägen. Dem Gewichte der Masse muss die

---

[1]) Weil es an dieser Stelle ruhiger und fester liegt als an anderen Stellen des Körpers.

im Alkohol gelöste Quantität zugezählt werden[1]). Man nimmt an, dass $1^1/_2$ Grm. Cantharidenpulver für Menschen tödtlich sein kann, also **dos. let.** für Cantharidin cc. 0,0005.

§. 383. In verbrecherischer Absicht wird meist die **Tinctur** der spanischen Fliegen mit Punsch u. dergl. angewendet. Sollte in einem solchen „Liebestrank" das Gift aufgesucht werden, so kann man wie bei der Prüfung des Harns verfahren. Ist Cantharidentinctur in grosser Menge zugesetzt, so wird ein solches Gemisch bei ruhigem Stehen Tropfen grünen Oeles abscheiden, welches aus den spanischen Fliegen stammt, aber, da Cantharidin in dem wässrigen Flüssigkeitsgemische bleibt, meistens nicht blasenziehend wirkt. Petroleumäther entzieht dieses Oel.

Ist eine Vergiftung durch **Cantharidenpulver** ausgeführt, so wird man die Contenta und Faeces selten vergeblich auf Ueberbleibsel der *grünen Flügeldecken* dieser Thiere untersuchen. Nach mehreren Tagen werden sich dieselben noch in Falten der Magen- und Darmschleimhaut finden. Man suche durch Schlemmen mit Wasser diese Rudimente abzuspülen. Ist von der Intoxication bis zum Tode längere Zeit vergangen, so spanne man Stücke der Magen- und Darmschleimhaut möglichst straff auf eine Glas- oder Holzplatte, lasse trocknen und sehe nach dem Trocknen zu, ob sich grünlich flimmernde, scharfkantige Partikelchen auffinden lassen (Poumet). Die Flügeldecken widerstehen der Fäulniss lange.

Dass man, falls Cantharidin in kleinen Mengen nachgewiesen, die Frage nicht ausser Acht lassen muss, ob dasselbe nicht etwa von einem Cantharidenpflaster oder von länger fortgesetztem Einreibungen mit Tinctura oder Unguentum Cantharidum herstamme, geht schon aus dem früher Gesagten hervor. Sehr wichtig ist auch die Frage, ob in einem Untersuchungsobjecte gefundenes Cantharidin nicht etwa zufällig (mit der Nahrung) in dasselbe gelangte (vergl. §. 379).

In den Angaben der älteren Autoren über **Aqua Tofana** findet man fast überall, dass eine Art dieses, seiner Zeit so gefürchteten, Giftes ein Destillat von Wasser (Weingeist) mit Canthariden repräsentirt. Rennard fand auch in ihm Cantharidin.

§. 384. **Andere Vesicantien.** Es bleibt die Frage zu erörtern, ob nicht nach den Methoden, die ich hier für die Abscheidung des Cantharidins gegeben habe, auch andere blasenziehende Gifte, die mit demselben verwechselt werden können, zu isoliren sind. *Ich muss dies für alle bekannten blasenziehenden Gifte verneinen*, wenigstens in Bezug auf die Methode, bei welcher Behandlung mit Kalilauge in Anwendung kommt. Von blasenziehenden Stoffen wird das *ätherische Senföl*[2]) bei der bezeichneten Behandlung theils verflüchtigt, theils zersetzt (§. 126). Die *wirksamen Bestandtheile des Euphorbiums*[3]) *und des Seidelbastes* widerstehen ebenfalls der Einwirkung von starkem Kali nicht. *Anemonol* (Ranunculol) oder *Anemonencamphor*[4]) und *Anemonin* werden vom Kali gelöst und erstere haben dann

---

[1]) Die Krystalle erhält man gut aus Lösungen in starker heisser Ameisensäure.

[2]) Ebenso die *flüchtigen* Schärfen der Rhizoma Ari und des Bulbus Scillae. In den Blättern des *Rhus Toxicodendron* hat Maisch eine flüchtige Säure als wirksamen Bestandtheil erkannt. Dieselbe ist der Ameisensäure nicht unähnlich, giebt aber ein sehr schwer lösliches Bleisalz und ein Quecksilberoxydulsalz, welches beim Erwärmen nicht reducirt wird. Sie wirkt blasenziehend (cfr. Ztschr. f. Chem. Jahrg. 1866, p. 218). Ihre Abscheidung könnte wie bei der Essigsäure versucht werden. Ueber eine Vergiftung siehe Jahrb. f. Med. Bd. 133, p. 295.

[3]) Vergl. Flückiger im N. Jahrb. f. Pharm. Bd. 29, p. 130 u. p. 136.

[4]) Beckurts nennt, nachdem er den blasenziehenden Bestandtheil der

ihre blasenziehende Kraft eingebüsst. Es sind dies Bestandtheile mancher einheimischer Anemone- und Ranunculus-Arten. *Anemonol ist flüchtig. In Aqua Pulsatillae* der Pharmacopoeen findet sich Anfangs Anemonol, welches durch Ausschütteln mit Aether gewonnen werden kann. Beim Aufbewahren der Aqua Pulsatillae spaltet sich diese Substanz in Anemonsäure und Anemonin, und dann kann letzteres durch Ausschütteln mit Chloroform isolirt werden.

Anemonencamphor oder Anemonol (Ranunculol) und **Anemonin** lassen sich aus sauren wässrigen Lösungen nicht durch Petroläther, wohl aber durch Benzol und Chloroform ausschütteln, ersterer als eine *ölige oder wenn rein, rhombisch krystallisirende, stark blasenziehende*, letzteres als eine *krystallinische* Substanz, der blasenziehende Wirkung abgeht. Will man sie in Mischungen oder Organen aufsuchen, so kann man eine Destillation vermeiden, wenn man das Object mit $^1/_5$ Vol. Eisessig durchtränkt, nach längerem Durchkneten soviel Wasser hinzugiebt, dass colirt werden kann, abpresst, die Flüssigkeit zur Reinigung von Fett etc. mit Petroläther schüttelt und ihr dann das Anemonol oder Anemonin durch Benzol entzieht. Nach derselben Methode lässt sich allerdings auch Cantharidin isoliren, nicht aber, wie gesagt Anemonol und Anemonin durch die in §. 380 angegebene Methode für Cantharidin (mit Kalilauge).

Charakteristische **Reactionen des Anemonencamphors** kann ich ausser den schon erwähnten leider nicht angeben.

Bei *Thierversuchen*[1]) mit Anemonencamphor (Anemonol, Ranunculol) haltenden Pflanzentheilen resp. deren Auszügen wurde bald Erbrechen und nach dem Tode im Ganzen das Bild einer corrosiven Gastritis beobachtet. Man fand den Magen stark injicirt, starke Hyperämie des Duodenum, der Corticalsubstanz der Nieren und im Gehirn; das Blut war flüssig und die Leber blutreich. Im Erbrochenen wurde Anemonol nachgewiesen, im Harn nicht, auch nicht nach dem Tode in den Organen. Clarus vermuthet, dass Anemonol auch im Körper zu Anemonin und Anemonsäure zersetzt werde.

§. **385. Anemonin** unterscheidet sich schon durch seine Krystallform, seine Zersetzbarkeit mit Kalilauge vom Cantharidin, es kommt noch hinzu, dass sich in Kalilauge Anemonin mit gelber, beim Erwärmen orange Farbe auflöst und dass, *wenn man Anemonin eine Zeit lang mit alkoholischer Kalilauge erwärmt, dann aber die Lösung bei Zimmertemperatur auf dem Uhrgläschen verdunsten lässt, ein violett-röthlicher Rückstand bleibt* (0,03 Grm. Anemonin).

Bei *Thierversuchen* mit Anemonin (bis zu 0,34 Grm. bei Katzen) fanden sich die beim Anemonol und Cantharidin beobachteten Veränderungen im Darme und in den Nieren *nicht*. Man fand die rechte Herzkammer nebst Vorhof und den grossen Venen mit Blut überfüllt, die Lungen ziegelroth, die Leber blutreich, die Hirnhäute stark hyperämisch. Im Erbrochenen, Inhalt des Magens, Dünn- und Dickdarmes fand sich Anemonin, ebenso im Harn, nicht im Blute, der Leber und Milz. Bei Fröschen bewirkt Anemonin Verlangsamung und Unregelmässigkeit der Respiration, Verhinderung der willkürlichen Bewegungen bei ziemlich unveränderter Reflexerregbarkeit[2]).

Anemonearten etc. krystallinisch erhalten hatte, diesen „Anemonencamphor", im Wesentlichen wird er mit dem Anemonol der früheren Autoren identisch sein.

[1]) Vergl. Basiner, „Die Vergiftung mit Ranunkelöl, Anemonin, Cardol". Diss. Dorpat 1881 u. Dragendorff, Ph. Ztschr. f. Russl. Jg. 1882.

[2]) Uebrigens muss ich annehmen, dass die betr. Versuche Basiner's mit Anemonin z. Th. mit einem Material ausgeführt wurden, welches kleine Mengen von Anemonencamphor enthielt. Vergl. Jahresb. f. Pharm. Jg. 1885, p. 133.

§. 386. **Cardol**, der blasenziehende Stoff der Anacardia orientalia und occidentalia (Früchte von Anacardium occidentale L. und Semecarpus Anacardium L.) wird bei kurzer Einwirkung von sehr verdünnter Kalilauge allerdings nicht völlig zerstört. Durch spätere Behandlung mit Alkohol, Schwefelsäure und Chloroform wird eine Substanz isolirt, die wenigstens Hautröthung verursachen kann. Lässt man längere Zeit concentrirtere Kalilösung in der Wärme wie im §. 380 einwirken, so wird Cardol vollständig zerlegt.

Die *Cardole*, denn es handelt sich um zwei verschiedene Substanzen dieses Namens, scheinen gleichfalls schon beim Verdunsten von Aether, Alkohol, Wasserlösungen in der Wärme theilweise verflüchtigt zu werden. Man isolirt aus Mischungen und Organen die beiden Gifte am besten nach der in §. 384 angegebenen Methode, die man nur insofern modificiren muss, *als Cardol schon durch Petroläther*, allerdings aber auch durch Benzol und Chloroform *ausgeschüttelt werden kann*. Man erhält Cardol als ölige, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leichtlösliche Masse.

Das *Cardol des Anacardium occidentale* färbt sich mit Salpetersäure von 1,3 sp. Gew. anfangs *rosa*, dann braun. Wässrige Kalilauge löst es *blassröthlich*, beim Stehen an der Luft wird die Lösung dunkelroth. Alkoholische Kalilauge löst gelbroth, um später an der Luft gleichfalls *dunkelviolettrothe* Farbe anzunehmen. In der alkoh. Lösung des Cardols bewirkt bas. Bleiacetat weissen, bald röthlich werdenden, Kupferacetat grasgrünen Niederschlag.

Cardol aus Semecarpus Anacardium löst sich in Salpetersäure von 1,3 sp. Gew. *braunroth* und die Mischung wird auf Zusatz von Kalilauge *dunkelmahagonibraun*. Beim Uebergiessen mit wässriger und alkohol. Kalilauge wird es *grün*, bei längerem Stehen braun. Bas. Bleiacetat fällt es aus alkohol. Lösung *grünschwärzlich*. Diese Differenzen der beiden Cardole sind vorläufig nicht auf fremde Beimengungen zurückzuführen, da auch in der Wirkung Differenzen beobachtet sind (Cardol. vesicans, Cardol. pruriens).

In der Wirkung auf die Haut, auch der Intensität ersterer, kommen die Cardole dem Cantharidin nahe; man hat deshalb, falls sie nachgewiesen werden sollen, gleichfalls den *physiol. Versuch* zu Hülfe zu nehmen. Ich kann aber nur rathen dabei vorsichtig zu sein, besonders wenn es sich um Cardol pruriens (aus Semecarp. Anacard.) handelt. Selbst nach Application kleiner Mengen geht mitunter von der ersten Blase ein Eczem mit starker Röthung, Jucken etc. aus, das sich allmählich über einen grösseren Theil des Körpers verbreitet. Es bilden sich linsen- bis bohnengrosse Papeln, kleinere und grössere Bläschen; fast meint man, dass der Inhalt derselben, wenn er auf neue Hautstellen kommt, ja auf andere Personen übertragen wird, das Uebel verbreitet[1]).

Merkwürdig ist es, dass bei dieser äusserlichen Wirk. die Cardole wenig energisch nach innerlicher Application reagiren, trotzdem eine theilweise Resorption sich nachweisen lässt. Dosen von 0,15—0,28 Grm. bewirken bei Katzen innerhalb 2 Tagen nur leichte Parese der hinteren Extremitäten, Apathie und Diarrhoen. Selbst nach 0,56 Grm. erholte sich das Thier allmählig wieder. Der Harn wurde cardolhaltig gefunden. Bei Thieren, welche nach Anwendung per os strangulirt wurden, liess sich Cardol im Magen, Darm, den Faeces, nicht aber im Blute, der Leber, im Hirn, in der Milz und den Nieren auffinden. Der grössere Theil des eingeführten Cardols scheint sich im Körper zu zersetzen. Bei der Section von mit Cardol behandelten Thieren fand sich die Magenschleimhaut blass, gefaltet. In den unteren Theilen des Dünndarmes erst zeigten sich starke

---

[1]) Conf. Basiner's Dissert. und meinen Bericht in der Pharm. Ztschr. f. Russl. Jg. 1882.

Hyperämie und einige Sugillationen der Schleimhaut, welche z. Th. mit röthlichem Schleim bedeckt war.

Die Angabe von Wilms, dass sich in den *Arnicablüthen* ein wie Cantharidin wirkender und wie dieses zu isolirender Stoff finde, hat sich nicht bestätigt[1]).

Santonin.

§. **387. Wirkung etc.** Dieser Bestandtheil der sogenannten *Zittwersamen* (Flores Cinae) wird vielfach als wurmtreibendes Mittel in der Medicin angewendet[2]). Er kommt hier in Betracht, weil mehrmals nach Gebrauch grösserer Dosen schädliche Zufälle beobachtet worden[3]), dann weil er, als häufig verordnetes Medicament, einmal in einer Leiche vorkommen und zur Verwechselung mit anderen Stoffen Anlass bieten könnte.

Bekannt ist, dass nach Santoningenuss vorübergehend Icterus auftreten kann. Im Harn findet sich, nachdem Santonin genommen worden, eine Substanz, die durch Kali intensiv roth wird, ähnlich der Chrysophansäure[4]).

Von Neumann ausgeführte Versuche[5]) lehren, dass Santonin vom Magen aus (bei Katzen) bei unterbundenem Pylorus aufgenommen werden kann. Bis zu etwa 10 Stunden nach der Einführung per os konnte S. im Magen noch nachgewiesen werden; im Duodenum und Dünndarm war es gewöhnlich nur in sehr geringer Menge, im Blute und der Leber nur spurweise. In den Harn scheint unverändertes Santonin nur spurweise oder gar nicht überzugehen. Was man nach Ausschüttelung des sauren Harnes mit *Chloroform* isolirt, unterscheidet sich dadurch vom Santonin, dass es nicht nur mit alkoholischer, sondern auch mit *wässriger* Kalilauge sich roth färbt und dass es die Lindo'sche Santoninreaction nicht giebt. Dieses Zersetzungsproduct kann man meistens bei medicinalen Dosen des S. noch ca. 12 Stunden lang im Harne auffinden. Im Inhalte des Dickdarmes und in den Faeces kann man nach Santoningenuss durch Ausschüttelung saurer Auszüge mit *Benzol* und Chloroform eine Substanz isoliren, welche bereits an und für sich roth gefärbt ist und welche diese Farbe bei Behandlung mit Alkalien *verliert* und erst nach Behandlung mit Säure wiedergewinnt. Es scheint demnach das Santonin grossentheils schon

---

[1]) Jahresb. f. Pharm. Jg. 1874.

[2]) Mitunter auch in Form des Natrum santonicum und Hydrargyrum oxydulatum santonicum.

[3]) The Dublin quart. Jour. of med. science. Jahrg. 1870, November p. 266.

[4]) Vergl. übrigens Chem. Centralbl., Bd. 10, p. 1094, ferner Kraus, „Ueber Wirkungen d. Santonins", Tübingen 1869 u. Eckmann im Upsala Läkarefören. Förh. Bd. 5, p. 237. Ueber eine Vergiftung mit Flores Cinae: Pharm. Ctrh. Jahrg. 15, p. 321, ferner Bertoni und Raimondi, „Casa di avelanamento fortuito per santonina". Milano 1886.

[5]) Neumann, „Der for. chem. Nachweis des Santonins". Diss. Dorpat 1883. Vergl. auch Lewin in d. Berl. klin. Wochenschr. Jg. 1883, N. 12.

von den oberen Theilen des Darmtractus aus resorbirt zu werden, dabei aber zu zwei Producten sich umzusetzen, deren eines im Harn auftritt, während das zweite wieder auf die Darmschleimhaut abgesondert wird. *Natrum santonicum* verschwindet schneller als Santonin aus dem Darm, es gab bei einem Versuche geringere Mengen des sonst im Harn auftretenden Zersetzungsproductes, aber es fand sich hier im Harn auch eine kleine Menge der Substanz, die man sonst vorzugsweise im Inhalte des Dickdarmes antrifft. Bei Anwendung von Pulvis Cinae und dem äther. Extract der Cina schien durch den Darm etwas mehr unzersetztes Santonin hindurchzugehen.

Der durch Natron roth werdende Bestandtheil des Santoninharnes lässt sich nach Hoppe-Seyler dadurch von dem nach Senna- und Rheumgenuss auftretenden unterscheiden, dass ersterer aus mit Natron versetzten Harn durch Amylalkohol und Chloroform ausgeschüttelt werden kann (Lösung roth), letzterer nicht.

§. 388. **Eigenschaften.** Das Santonin kommt in farblosen Schuppen oder rectangulären Säulen krystallisirt vor. Am Lichte wird es gelb. Es ist geruchlos, in alkoholischer Lösung bitter schmeckend. In Wasser löst sich *Santonin, namentlich in der Kälte, sehr schwer, in Alkohol* (bei 17° in 43 Theilen, bei 80° in 2,7 Theilen) und in (4,35 Theilen) Chloroform. Aether nimmt bei gewöhnlicher Temp. etwa 1,72 % auf. Verdünnte Säuren erhöhen die Löslichkeit in Wasser nicht in auffälliger Weise. Concentrirte Schwefelsäure löst anfangs farblos, Wasser soll unverändertes Santonin wieder ausfällen. Bei längerem Stehen wird die Schwefelsäurelösung von der Oberfläche aus roth werden und dann werden, wenn Wasser hinzutritt, rothe oder braune Harzflocken ausgefällt. Verdünnte Kali- oder Natronlauge, auch alkoholische Kali- und Natronsolution lösen das Santonin, letztere, *indem vorübergehend rothe Färbung eintritt*, die, nachdem das Santonin vollkommen gelöst worden, wieder schwindet. Die alkoholische Lösung des Santonins lenkt die Polarisationsebene nach links ab [α] j = — 230°. Beim Erwärmen auf 169—170° schmilzt das Santonin. Nicht viel über seinem Schmelzpunkte verdampft Santonin in weissen Dämpfen, die sich zu farblosen Nadeln verdichten. Uebermangansaures Kali und chromsaures Kali werden bei Gegenwart von Schwefelsäure von Santonin langsam zersetzt.

Das Santonin hat die Eigenschaften eines Anhydrides. Aus den mit freien Alkalien bereiteten Lösungen werden beim Erkalten salzartige Verbindungen erhalten, die in Wasser löslich sind. In diesen Lösungen entsteht auf Zusatz von Säuren nur allmählig ein Niederschlag von Santonin; Chlorcalcium, essigsaures Bleioxyd, schwefelsaures Eisenoxydul, Eisenchlorid, schwefelsaures Kupferoxyd, salpetersaures Quecksilberoxydul fällen aus nicht zu verdünnten Lösungen Niederschläge, von denen die des Kalkes, Eisenoxyduls, Bleies, Quecksilbers farblos, das Eisenoxydsalz gelb, das Kupferoxydsalz grün sind.

§. 389. **Nachweis.** Würde Santonin in einem Untersuchungsobjecte vorhanden sein, so würde es bei der Untersuchung auf *Alkaloide* kaum stören, da bei einer Digestion mit säurehaltigem Wasser nur Spuren davon gelöst werden. Sollte aber ein kleines Quantum dieses Körpers in saurer Lösung suspendirt sein, so würde es schon bei dem Ausschütteln dieser mit Benzol und Chloroform fortgenommen werden (§. 225. IV) und im Verdunstungsrückstande der Benzollösung zu suchen sein. Aus alkalischen Flüssigkeiten geht es nicht in Benzol, Aether, Amylalkohol oder Chloroform über.

Am leichtesten würde sich Santonin beimengen können, wenn man nach §. 331 auf *Piperin* prüft.

Wir erhielten aus Mischungen und Organen das Santonin und seine Zersetzungsproducte nach zwei verschiedenen Methoden, deren erste sich an das in §. 380 besprochene Abscheidungsverfahren für Cantharidin anschliesst. Mehrstündige Digestion mit durch Natronlauge alkalisch gemachtem Wasser bei 30°, Fällung fremder Substanzen durch 3 Vol. Alkohol von 96 %, Coliren, Destilliren des Auszuges, Ausschütteln desselben mit Benzol, das so kein Santonin aufnimmt, Ansäuren mit Salzsäure nach Abheben des Benzols und Ausschütteln des Santonins aus saurer Lösung mit Benzol oder Chloroform.

Bei der zweiten Methode erwärmt man die Substanz einige Stunden auf dem Dampfbade mit Kalkmilch, colirt, schüttelt mit Benzol aus, säuert die getrennte wässrige Flüssigkeit mit Salzäure an und schüttelt nun das Santonin mit Benzol oder Chloroform aus. Bei Faecalmassen, Mageninhalt etc. gab häufiger diese zweite Methode bessere Resultate als die erste. (Aus 100 Grm. Speisebrei wurden durch sie noch 0,01 Grm. Santonin wiedergewonnen.) Beim Blute wurde noch nach der Behandlung mit Kalkmilch eine Alkoholfällung (siehe oben) eingeschoben.

§. **390.** Unter den **Reactionen** des Santonins gelingt 1) die oben erwähnte gegen alkoholische Kalilauge dann gut, wenn man das Santonin zuvor einige Stunden dem Sonnenlichte aussetzt (0,0005 Grm.) Man sieht im Spectr. ein Dunkelheitsmaximum zwischen 530—517. 2) Der auf Santonin zu prüfende Rückstand wird mit einer Mischung von 2 Vol. reiner Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser übergossen, und auf einer recht kleinen Flamme bis zum Gelbwerden erwärmt. Nachdem die Mischung erkaltet, wird eine sehr geringe Menge stark verdünnter Eisenchloridlösung (0,66 % Fe^2Cl^6) hinzugesetzt, worauf man in der Regel eine Trübung beobachtete. Bei nochmaligem Erhitzen tritt dann eine schöne Violettfärbung ein (0,0001 Grm. Lindo). (Im Spectr. Beschattung von 525—486.)

Ueber die Reaction mit Zinkchlorid siehe §. 226. Beim Schmelzen mit Cyankalium giebt Santonin rothe Masse, die von Wasser und Kalilauge zu grün fluoresc. Lösung aufgenommen wird. Erhitzen mit KHO giebt rothe, in Wasser roth lösl. Schmelze[1]).

Auch auf das Vorkommen der für Santonin charakteristischen Krystalle im Producte der Ausschüttelung hat man zu achten.

Bei der Untersuchung auf *Mineralsäuren*, *Oxalsäure*, *Weinsäure* und *Citronensäure* mit Alkohol würde ebenfalls Santonin in Lösung gehen. Die geringe Acidität, die das letztere besitzt, zusammen genommen mit den übrigen bereits oben besprochenen Eigenschaften würden leicht einer Verwechselung mit jenen vorbeugen. Vor Verwechselung mit der *Pikrinsäure* schützt die Farbe der letzteren.

Bei der Untersuchung auf *Pikrotoxin* würde Santonin, welches etwa in Form eines Salzes in der Lösung wäre, durch Bleiessig präcipitirt wer-

---

[1]) Vergl. auch Ferraro Boll. chim. farm. 1894, 18.]

den. Auch die Schwerlöslichkeit des Santonins in Wasser würde einem Irrthume vorbeugen. Am leichtesten könnte Santonin mit dem *Cantharidin* verwechselt werden. Man würde namentlich die blasenziehende Eigenschaft des Cantharidins und die Farbenreactionen des Santonins zur Unterscheidung beider verwerthen müssen[1]).

Digitalin und andere Herzgifte, Saponinsubstanzen.

§. **391. Vorkommen.** In der *Fingerhutpflanze (Digitalis purpurea L.)* können wir nach den Untersuchungen Nativelle's[2]), Schmiedeberg's[3]) u. A. wenigstens vier verschiedene wirksame Stoffe annehmen, die wir mit Schmiedeberg als *Digitonin, Digitalin, Digitalein* und *Digitoxin* bezeichnen wollen. In den officinellen Präparaten findet sich bald der eine, bald der andere dieser Bestandtheile reichlicher und zwar so, dass wir in den mit Wasser, Essig und schwachem Weingeist hergestellten (*Acetum, Extractum aquos., Infusum*) reichlicher Digitonin und Digitalein, in den mit stärkerem Alkohol bereiteten (*Tinctura, Extr. alkohol.*) Digitalin, Digitoxin und Digitalein erwarten können. Die käuflichen *Digitaline* sind gleichfalls oft Gemenge der obengenannten Körper und ihrer Zersetzungsproducte. Häufig unterschied man im Handel zwei Sorten des Digitalins, deren eine, die *deutsche*, in Wasser löslich und, abgesehen von Zersetzungsproducten, vorzugsweise Digitonin und Digitalein neben 2—3 % wahrem Digitalin enthält. Die zweite Sorte, das in Wasser schwer lösliche *französische* Digitalin, enthält dagegen besonders wahres Digitalin, Digitoxin, eine unwirksame — Digitin genannte — krystallinische Substanz und Zersetzungsproducte. Ueber die im Handel vorhandenen Digitaline vergl. Lafon in den Compt. rend. Jg. 1885.

§. **392. Wirkung.** In Bezug auf die obengenannten vier Bestandtheile der Fingerhutpflanze fanden Schmiedeberg, Koppe[4]) u. A., dass das in Wasser sehr schwer lösliche, krystallinische, glycosidische *Digitalin* und das in Wasser leicht lösliche, amorphe, gleichfalls glycosidische *Digitalein*[5]) unter einander ziemlich gleichwirkend sind. Ihre Wirkungen werden im Allgemeinen denen entsprechen, welche man nach Anwendung des Fingerhutkrautes selbst beobachtet. Das *Digitoxin*, welches krystallinisch erhalten werden kann und in Wasser schwer löslich, dabei nicht glycosidisch ist,

---

[1]) Ueber die Wirkung des Photosantonins und anderer Zersetzungsproducte des Santonins, namentlich auch des Santoninoxins, siehe Coppola im Chem. Ctrbl. Jg. 1887, p. 1208 und p. 1301.

[2]) Monit. scient. Jg. 1867. Journ. de pharm. et de Chim. T. 79, p. 255 und 4. Ser. T. 20, p. 81. Ueber Vorkommen in anderen Digitalisspec. vergl. Goldenberg „Exp. Unters. in d. Wirk. noch unbekannter Digitalisarten". Dorpat 1892.

[3]) Arch. f. exp. Path. und Pharm, Bd. 3, p. 16.

[4]) „Untersuch. über die pharmacol. Wirkung des Digitoxins". Diss. Dorpat 1874. Vergl. ferner Lafon, „Etude pharm. et toxicologique de la Digitaline". Paris, Baillière 1886 und Unverhau „Beitr. z. for. Chem. stickstofffreier Pflanzenst." Diss. Dorpat 1894.

[5]) Welches Kiliani auch noch für gemengt erklärt.

wirkt von allen vier Körpern am stärksten, etwa 6—10 mal so stark wie die beiden erstgenannten, übrigens gleichfalls qualitativ denselben ähnlich. *Digitonin* hat chemisch grosse Aehnlichkeit mit dem Saponin. Jedenfalls dürfte es im Vergleich zu den drei vorigen Verbindungen schwach wirken, so dass man diese drei als die wesentlicheren Bestandtheile der Fingerhutpflanze, und namentlich die der Menge nach reichlicher vorhandenen Digitalin und Digitalein, besonders zu berücksichtigen hätte.

Hinsichtlich der *Wirkungen* der Digitalis muss hervorgehoben werden, dass dieselben höchst charakteristisch sind. Die stark verlangsamende Wirkung auf Puls und Herzthätigkeit, die mitunter bis zur Gastroenteritis gesteigerten Störungen im Darmkanale, die Pupillenerweiterung, welche sich meistens nach innerlicher Anwendung hinzugesellt, sind hier besonders beachtenswerth.

§. **393.** Eine **Ausscheidung** von Digitalin etc. durch den Harn konnten Homolle und Quevenne nicht darthun und auch Brand und ich haben nur zweimal im Harn von Katzen Digitalin nachweisen können. Es würde also auch das Hauptbeweismittel, welches wir für manche Vergiftungen haben, falls Genesung eintritt, fortfallen. Nur wenn, wie das allerdings häufig geschehen wird, ziemlich früh nach Genuss des Giftes Erbrechen eintritt, dürfte man mit Sicherheit erwarten, in den ausgeworfenen Substanzen Digitalin oder Digitalein chemisch constatiren zu können. In das Blut treten beide langsam über und sie scheinen dort auch meistens sehr schnell zersetzt zu werden, so dass Blut und blutreiche Organe nach dem Tode kein gutes Untersuchungsobject darbieten. Im Magen wird sich meistens noch ein Rest nachweisen lassen, im Darme nicht.

Der *Fäulniss* widerstehen sie besser, als man früher annahm; wir haben nach fast 4 monatlichem Stehen eines Schweinemagens, dessen Inhalte Digitalisblätter (2 Grm.) zugesetzt waren, die React. des Digitaleins noch beobachtet.

§. **394. Nachweis.** In Bezug auf die *chemischen Verhältnisse* kann ich Folgendes sagen. Aus der sauren Lösung geht Digitalin in Petroläther nicht, wohl aber in Aether und mitunter auch, aber nicht immer, in Benzol über. In Chloroform und Amylalkohol gehen Digitalin und Digitalein aus saurer Lösung über. In einzelnen Fällen wird es möglich sein, aus dem sauren wässrigen Auszuge (bei nicht zu hoher Temperatur dargestellt) ersteres mittelst Benzol so rein auszuziehen, dass man es an seinen charakteristischen Reactionen erkennen könnte. Aus dem mit Benzol erschöpften Auszuge nimmt man später durch Chloroform das Digitalein und Digitoxin, gemengt mit Digitalin, auf. Man kann zur Untersuchung auf die vorliegenden Stoffe das Object in ähnlicher Weise wie bei Alkaloiduntersuchungen vorbereiten. Zwar ist Digitalin und Digitoxin in reinem Wasser fast unlöslich, bei der Behandlung mit schwefelsäurehaltigem Wasser und in Gemeinschaft mit den übrigen organischen Stoffen gehen aber doch nachweisbare Mengen in das Extract

ein. Noch reichlicher ist die Menge gelöst werdenden Digitalins, wenn man das nicht zu wasserreiche Object zunächst mit Eisessig durchtränkt und dann mit Wasser extrahirt. Digitonin kann man aus saurer wässriger Lösung durch Chlorof., besser Amylalkohol ausschütteln.

§. 395. Homolle hat für die **Abscheidung des französischen Digitalins** aus organischen Gemengen folgenden Weg vorgeschlagen[1]). Man trennt den flüssigen Theil des Gemenges durch Coliren von dem festen, trocknet den letzteren und extrahirt den Rückstand mit Alkohol (2—3 mal). Der ersterwähnte flüssige Theil des Gemenges wird mit Chloroform geschüttelt, das Chloroform verdunstet, der Rückstand ebenfalls in Alkohol gelöst. Beide alkoholischen Flüssigkeiten werden gemengt, mit frisch gefälltem noch feuchtem Bleioxydhydrat digerirt, letzteres wieder abfiltrirt, das Filtrat mit Thierkohle entfärbt, zur Syrupsdicke verdunstet und mit Chloroform anhaltend geschüttelt. Das abgetrennte Chloroform wird verdunstet, der Rückstand mit Alkohol von 50° C. behandelt, um eine kleine Beimengung fremder Substanz zu entfernen.

§. 396. **Eigenschaften. Digitalin** ist neutral, geruchlos, farblos. Schmelzp. 217°[2]). Reines Wasser löst 1 : 1000, Alkohol löst leicht, ebenso ein Gemenge von Alkohol und Chloroform. Die Lösung schmeckt wenig bitter. Weingeist von 50% nimmt 1 : 100 auf. Aether fällt aus der Lös. in abs. Alkohol. Absoluter Aether, reines Chloroform und Benzol lösen wenig.

Digitalein ist in Wasser schwer löslich, ebenso in wasserhaltigem Weingeist, leicht in starkem Alkohol und in Aether. Seine Lösungen schmecken bitter und scharf. In Benzol ist es unlöslich, von Chloroform wird es schwer aufgenommen. Es ist linksdrehend.

Digitoxin ist krystallinisch, in Wasser unlöslich, in Aether wenig, leichter in kaltem, noch leichter in heissem abs. Alkohol löslich.

Digitonin ist weiss, nicht hygroskopisch, in Wasser nach Kiliani schwer löslich. Seine Wasserlösungen sind linksdrehend und schäumen wie auch die des Digitaleins. Abs. Alkohol löst in der Kälte schwer, leichter in der Wärme. Auch ein Gemenge von Alkohol und Chloroform nimmt das Digitonin auf, nicht aber Chloroform allein oder Benzol, Aether etc. Aus Weingeist krystallisirt es.

Ueber die wichtigeren **Reactionen** der vier Körper mag hier Folgendes Platz finden.

1. Mit conc. *Salzsäure* färbt sich Digitalin gelbgrün, das amorphe Digitalein hellgelb, Digitonin beim Kochen granat- bis violettroth, Digitoxin farblos oder blassgelb.

---

[1]) Palm modificirt die Methode derart, dass er die mit Thierkohle entfärbten Wasserauszüge mit Bleiacetat versetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht, filtrirt und das Filtrat mit Bleiessig und alkohol. Lösung von Ammoniak (12 Th. Bleiessig, 1 Th. Liq. Dzondii) ausfällt. Der Niederschlag wird abfiltrirt, in Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoff zerlegt, dann wird wieder filtrirt. Im Filtrat soll sich das Digitalein befinden; aus dem Bleisulfidgemenge soll Digitalin durch Chloroform ausgezogen werden. Der durch Bleiessig und alkoholische Ammoniaklösung erhaltene Niederschlag des Digitalins soll gelatinös sein und durch conc. Schwefelsäure fleisch-, später rehfarben werden. Der in ähnlicher Weise erlangte Niederschlag des Pikrotoxins soll dagegen schlammig sein und mit Schwefelsäure safrangelb werden, der des Solanins sandig, mit Schwefelsäure dunkelrehfarben und auf Zusatz von Zucker und Schwefelsäure violett, dann blau werden. Ztschr. f. anal. Ch. Jg. 23 (1884), p. 22.

[2]) Heissbereitete Lös. in 90%tig. Alkohol setzt körnige Massen ab — nach Kiliani nicht krystallinisch.

2. Conc. *Schwefelsäure* löst Digitalin gelb, dann blutroth werdend, Digitalein röthlich, Digitoxin grün bis schwarzbraun, Digitonin braunroth. Letzteres wird von einer mit 2—3 Th. Wasser verdünnten Schwefelsäure in der Kälte, wie auch von verd. Salzsäure, farblos gelöst, beim Erwärmen treten aber mit beiden Säuremischungen verschiedene Färbungen — roth, granat- und violettroth — ein. Diese Reactionen können dazu dienen, das Digitonin von den übrigen 3 Digitalisbestandtheilen und vom Saponin zu unterscheiden. Setzt man zur gelben Lös. des Digitalins in SO^4H^2 eine kleine Menge Fe^2Cl^6 oder NO^3H hinzu, so wird sie blauroth (Kiliani), Tellurschwefelsäure löst rothviolett.

3. *Schwefelsäure und Gallensäure* müssen die glycosidischen Stoffe Digitalin, Digitalein und Digitonin roth färben, nicht aber Digitoxin, welches hierdurch von ihnen unterschieden werden kann.

4. *Schwefelsäure und Brom* geben mit Digitalin und Digitalein die schon früher beschriebene Roth- oder Violettfärbung, die sich auf Zusatz von Wasser in Smaragdgrün resp. Mattgrün umwandelt. Diese Reaction tritt bei beiden Körpern noch mit 0,0001 Grm. und mit 0,0002 Grm. käufl. Digitalins ein. Digitonin wird in Schwefelsäurelösung durch Brom kaum und Digitoxin nicht weiter verändert.

5. Löst man Digitalin in einer Mischung von conc. Schwefelsäure mit der gleichen Menge Alkohol und erwärmt bis zum Eintritt gelblicher Färbung, so wird diese Mischung durch einen Tropfen verd. Eisenchloridlösung schön blaugrün gefärbt. Lafon, dem wir diese Reaction verdanken, erhielt dieselbe mit 1 Milligr. sehr deutlich, erkennbar auch noch mit $^1/_{10}$ Milligr. Lafon hat sie nur bei den verschiedenen französischen Sorten (Duquesnel, Nativelle, Mialhe, Homolle etc.) erlangt, Kobert auch mit Digitoxin.

6. Trägt man nach Nativelle Digitalin in heisse syrupöse Phosphorsäure ein, so beobachtet man Grünfärbung (Flückiger), ebenso wenn man mit wasserfr. Chlorof. erwärmt.

Im Spectr. der Mischung mit SO^4H^2 und NO^3H (Erdm. Reag.) oder Fe^2Cl^6 sah Brasche ausser einem Band bei 493—478, das schon mit SO^4H^2 allein erhalten wird, 2 Bänder resp. 540—528 μ und 586—570 μ, von denen das letztere zuletzt allein bleibt. In der Mischung mit SO^4H^2 und Br. sieht man ausser dem Band 493—478 eines von 570—560 μ. Auch die HCl-Mischung hat eine Absorpt. 493—478.

7. *Gerbsäure* fällt Digitonin und Digitalein, desgl.

8. *Ammoniakalische Bleizuckerlösung* [1]).

Auf eine Besprechung der aus den 4 Digitalisbestandtheilen hervorgehenden Spaltungsproducte, die z. Th. wirkungslos, kann ich mich hier nicht einlassen. Das über sie Bekannte ist in den citirten Arbeiten Schmiedeberg's und Kiliani's nachzusehen.

Die Schwefelsäure-Bromwasserreaction könnte allenfalls zu Verwechselungen mit Delphinioidin, ebenso mit Solanin, vielleicht auch mit Brucin, Physostigmin und Veratrin verleiten, doch lässt sich das Digitalin von allen diesen Alkaloiden befriedigend unterscheiden. Die Färbung der Brucinlösung blasst ausserordentlich schnell ab, während die Digitalin-

---

[1]) Ueber einige andere Reactionen des Digitalins siehe Flückiger im N. Jahrb. f. Ph. Bd. 39, p. 129 und Homolle, Union méd. Jahrg. 1872.

lösung sich erst innerhalb einiger Stunden entfärbt (weiterer Unterschied im Verhalten gegen Salpetersäure und Zinnchlorür). Die Färbung der Veratrinlösung ist viel dunkler und beständiger, ausserdem abweichend das Verhalten gegen Schwefelsäure und heisse Salzsäure, welches letztere nur vom Digitonin getheilt wird. Die Solaninreaction tritt erst bei weit grösserem Verbrauch an Bromwasser hervor (fernere Unterscheidung durch Jodwasser, Selenschwefelsäure, Alkoholschwefelsäure, Vanadinschwefelsäure). Die Reaction des Delphinioidins geht weit schneller vorüber, auch ist Delphinioidin in absolutem Aether leicht löslich. Beim Physostigmin schützt die physiologische Reaction vor Irrthümern.

Sehr wichtig ist es beim Digitalin und Digitalein, die **physiologische Reaction** anzustellen. Es gelingt bei subcutaner Anwendung von je 0,0012 Grm. an Fröschen leicht, die Verlangsamung der Herzbewegung und den Stillstand in der Systole[1]) darzuthun.

§. **397.** Wir haben noch die Besprechung einiger Körper anzuschliessen, welche dem Digitalin ähnlich wirken[2]) oder auch durch ein ähnliches Verfahren isolirt werden.

Eine Aehnlichkeit in der physiologischen Reaction besitzt zunächst das **Convallamarin**, über das Walz und Marmé, Beyer u. A. eingehende Untersuchungen angestellt haben. Es muss hervorgehoben werden, dass nach Brandt bei ihm die Erscheinungen am Froschherzen sich ähnlich gestalten, wie beim Digitalin. Das Convallamarin ist in Wasser löslich.

Reactionen:

1) Mit Salpetersäure zusammengebracht, giebt es eine farblose Lösung, die sich beim Erwärmen schwach gelb färbt.

2) Millon's Reagens löst das Conv. mit schwach rother Farbe.

3) Salzsäure löst Conv. farblos; erwärmt man die Lösung, so wird sie anfangs schwach gelb, allmählich schwach röthlich.

4) In conc. Schwefelsäure löst sich d. Conv. mit gelber Farbe, die Lösung wird bald dunkelbraun, nach einer halben Stunde vom Rande aus rothviolett und nimmt dann eine kirschrothe Farbe an. Sie wird weiter vom Rande aus blaugrau. Nach 24 Std. ist alles grün (schmutziggrün) geworden. (0,004 Conv. mit Blut gemischt, konnten, nachdem sie ausgeschüttelt waren, nachgewiesen werden; ebenso 0,004 Conv. in Harn.) T. fällt Conv. (Unverhau).

Im Spectr. der violetten SO^4H^2-Misch. sah Brasche ein Band 570—548 und ein zweites bei 610. Vom Digitalin würde Conv. durch seine Salzsäurereaction sich unterscheiden und dadurch, dass es in Schwefelsäurelösung mit Brom nicht purpurn, sondern meist braun wird. Sieht man mit Bromwasser violette Färbung eintreten, so ist das nur eine Wirkung des Wassers. Auch das *Convallarin*, ein zweites, mit dem Convallamarin gemeinschaftlich vorkommendes, aber in Wasser fast unlösliches Glycosid, reagirt gegen Schwefelsäure wie dieses, theilt aber nicht die physiologische Wirkung. Gegen Fröhde's Reagens verhalten sich beide wie gegen Schwefel-

---

[1]) Vergl. hierüber u. A. „Процессъ Кути де да Померэ въ судебно-медицинскомъ отношеніи". E. Пеликана und auch Fagge und Stevenson's Mittheilungen Ph. Zeitschr. f. Russl. Jahrg. 6, p. 189, ferner Pharmaceutical Journ. and Trans. V. 7, p. 421, Kobert „Intoxicat." und beachte, dass bei Warmblütern auch Stillstand in Diastole vorkommt. Vergl. Gaglio Miforma med. Jg. 1890, N. 37 und 38.

[2]) Ueber solche Herzgifte s. auch Schmiedeberg Arch. f. exp. Path. Jg. 1883, p. 149.

säure. *Convallamarin*[1]) geht aus saurer Lösung in Petroläther und Benzol nicht über; Chloroform und Amylalkohol nehmen den Bitterstoff in bedeutender Quantität auf. Bei einer Vergiftung mit Convallamarin oder Convallaria majalis etc. wird es gelingen, aus saurer Lösung durch Chloroform oder Amylalkohol den wie Digitalin wirkenden Stoff so rein zu gewinnen, dass er mit Schwefelsäure und wenig Wasser die rothe Färbung annimmt, oder dass die physiologische Reaction zu Stande kommt.

Auch das **Scillipikrin**, das **Scillitoxin** und namentlich das von Järmerstedt dargestellte **Scillaïn** wirken der Digitalis ähnlich. Letzteres soll hinsichtlich seiner Wirkungsenergie dem Digitoxin gleichen. Davon, dass man bei Bearbeitung nach meiner Methode aus Scillazwiebeln durch Ausschütteln saurer Auszüge mit Chloroform ein die Herzaction beeinflussendes Gift isoliren kann, habe ich mich überzeugt.

Vom *Scillaïn* sagt Järmerstedt, dass es glycosidisch, in Wasser sehr schwer, in Alkohol leicht löslich, in Salzsäure mit röthlicher Farbe löslich und bei Erwärmung grüne Flocken bildend ist, dass es in conc. Schwefelsäure sich anfangs zu brauner, später grün fluorescirender Lösung, die mit Brom braunroth wird, aufnehmen lässt.

Scillipikrin wird als sehr hygroskopisch, leicht löslich in Wasser, *Scillitoxin* als unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol, in conc. Schwefelsäure roth, dann braun löslich, mit Salpetersäure roth, dann orange und grün werdend, geschildert.

§. 398. Weiter ist hier das **Helleborein** zu nennen, einer der wirksamen Bestandtheile der *Radix Hellebori nigri*, *foetidi* und *viridis*. Nach den Untersuchungen von A. Husemann und Marmé muss die Wirksamkeit dieser Pflansen auf zwei Glycoside, das *Helleborein* und *Helleborin*, zurückgeführt werden[2]). Ersteres ist in Wasser löslich, wird aber aus solcher Lösung durch phosphormolybdänsaures und metawolframsaures Natron, sowie durch Tannin gefällt. Es ist weiss, hygroskopisch, schmeckt bittersüss, reizt zum Niesen. In abs. Alkohol ist es schwer, in Aether kaum löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst es prachtvoll hochroth (dies gilt von dem Originalpräparat, welches ich Marmé verdanke, ein im Handel vorkommendes Präparat lässt diese Reaction vermissen). Käufl. Helleborein löst sich in Fröhde's Reagens und SO^4H^2 + Fe^2Cl^3 braun. Im Spectrum sieht man ein Band von 496—481 μ und bei conc. Mischung eine Verdunkelung des violetten Theiles. SO^4H^2 und Salpeter, auch Vanadinschwefelsäure geben das Spectr. weniger deutlich. H^2SO^4 und Brom färben rothbraun (Absorpt. in Grün). Dihydrat wirkt wie die conc. Säure, Trihydrat langsamer. Conc. Salzsäure löst farblos (§. 225. V.). — *Helleborin* ist in Wasser und in Aether schwer, in Alkohol und in Chloroform leicht löslich. Concentrirte Schwefelsäure färbt dasselbe allmählig violett. Von den beiden Glycosiden ist besonders *Helleborein* für uns wichtig, weil es ziemlich energisch und dem Digitalin nicht unähnlich wirkt. Es wird aus den sauren wässrigen Auszügen durch Chloroform und Amylalkohol ausgeschüttelt. Ich habe mich durch Versuche mit Rad. Hellebori nigri und viridis überzeugt, dass aus beiden mittelst Chloroform ein Stoff gewonnen wird, welcher physiologisch wie Helleborein wirkt. Ausserdem gaben die sauren wässrigen Auszüge an Petroläther und namentlich Benzol einen amorphen Stoff ab, der physiologisch unwirksam war, aber in conc. Schwefelsäure sich sogleich mit violetter, später grünblauer und endlich brauner Farbe löste. Vergl. „Beitr. z. gerichtl. Chem.", p. 45 und §. 225, III.

Reactionen des käuflichen Helleboreins:

1) PM und PW geben weissen Niederschlag, der der PM ist im Ueber-

---

[1]) Beyer „Stud. from the biol. laborat of John Hopkins Univ." Jg. 1884 p. 93 und Thomson „Beeinfl. peripher. Gefässe". Diss. Dorpat 1886.

[2]) Vergift. v. Kobert „Intoxicat." und Görtz „Ueber Helleborein". Diss. Strassburg 1882.

schuss des Fällungsmittels, ebenso beim Erwärmen, wobei die Flüssigkeit dunkelgrün, dann blaugrün wird, löslich. Beim Erkalten wird diese dunkelblau, während der Niederschlag sich wieder einstellt.

2) Conc. Schwefelsäure löst Helleborein mit gelb- bis rothbrauner Farbe, Erwärmen macht dunkler. Schwefelsäure mit gleicher Menge Wasser oder Alkohol verdünnt, lässt schöne blassrosa Farbe eintreten. Spuren von Jodkalium machen die Lösung schön rosenroth (0,01 cc. einer 5proc. wässrigen Jodkalilösung + 0,7 cc. Alkohol + 1,0 cc. conc. Schwefelsäure). Erhitzt man Helleborein mit verdünnten Säuren (am schnellsten bei 1 Säure: 3 Wasser), so zerfällt dasselbe in Helleboretin und Zucker (Marmé); Helleboretin löst sich in conc. Salpetersäure mit violetter Farbe, in Alkohol mit blauer Farbe [1]), die durch Zusatz von ein paar Tropfen conc. Salpetersäure wesentlich verstärkt wird. Auch conc. Salzsäure löst den Niederschlag mit blauer Farbe, Salzsäure und Weingeist färbt es dunkelblau.

3) Salzsäure löst Helleborein anfangs farblos; beim Erwärmen tritt eine röthliche Färbung auf, setzt man das Erhitzen bis zum mehrmaligen Aufbrausen fort, so findet auch hier eine Zerlegung des Glycosides statt, wobei eine röthliche Flüssigkeit und in derselben suspendirtes bläulich schimmerdes Helleboretin entsteht. Löst man Helleborein in einer alkoholischen Salzsäure (1 : 1), so tritt, im Gegensatz zu Adonidin, anfangs keine Färbung ein; erwärmt man diese Lösung, so färbt sie sich anfangs schwach rosa, dann aber, infolge Bildung von Helleboretin und gleichzeitigen Lösens desselben in Alkohol, intensiv blau; beim Stehen wird die Flüssigkeit bald violett (Unverhau).

v. d. Heide hat Helleborein vergeblich im Harn damit vergifteter Thiere aufgesucht und es auch in der Leber, im Herzen, in den Nieren und Muskeln solcher Thiere nicht aufgefunden.

In manchen Beziehungen gleicht dem Helleborein das **Adonidin**, welches zuerst aus Adonis vernalis, dann auch aus anderen Adonisarten abgeschieden wurde. Nach Brasche löst sich dasselbe in H^2SO^4 braun. (Im Spectr. Absorpt. des violetten Theiles bis etwa 512.)

Adonidin wird spurweise durch Benzol, besser durch Chlorof. aus saurer Lösung ausgeschüttelt.

Reactionen:

1) Eine alkoholische Lösung, die mit verdünnter H^2SO^4 versetzt ist, lässt mit PM allmählig weissgelben Niederschlag entstehen, in Natronlauge und NH^3 lösl. mit anfangs grüner, dann blauer Farbe. Ebenso löst conc. Salzsäure den Niederschlag; nach ca. 1 Stunde stellt sich tiefblaue Färbung ein; erhitzt man, so wandelt sich das Blau plötzlich in Gelb um.

2) Phosphorwolframsäure giebt einen weissen Niederschlag, der sich auf Zusatz von Alkalien oder conc. Säuren farblos löst.

3) Gerbsäure giebt einen weissen Niederschlag, der sich beim Erwärmen löst, beim Erkalten wieder auftritt.

4) Conc. Schwefelsäure löst Adonidin (s. O.) mit intensiv brauner Farbe. Gl. Theile conc. Schwefelsäure und Wasser geben schwach grüne Färbung. Intensiv violette Farbe erhält man beim Lösen von Adonidin in alkoholischer Schwefelsäure und zwar um so mehr rothviolette, je weniger Alkohol, um so mehr blauviolette, je weniger Schwefelsäure zur Mischung benutzt werden. Die Reaction lässt sich auch derart ausführen, dass man zu einer alkoholischen Adonidinlösung tropfenweise conc. Schwefelsäure hinzusetzt [2]).

5) Selenschwefelsäure löst das Adonidin mit grauer allmählig dunkelgrün werdender Farbe. Versetzt man dagegen alkoholische Adonidinlösung mit Selenschwefelsäure, so tritt eine prachtvoll blau Färbung auf, die allmählig immer mehr grün wird.

---

[1]) Im Spectr. Absorpt. von 552—517 (v. Bunge).

[2]) Im Spectr. Band von 510—470 und Abs. in Violett. Die blaue Misch. mit Selenschwefelsäure hat ein Band von 630—608 (v. Bunge).

6) Conc. Salzsäure löst blassrosa, beim Erwärmen braunroth. Gebraucht man eine alkoholische Salzsäure oder setzt man conc. Salzsäure zu einer alkoholischen Lösung von Adonidin hinzu, so erhält man dieselben Resultate, wie mit alkoholischer Schwefelsäure, ja das Violett erscheint noch leuchtender.

0,002 Adonidin, mit Blut oder Harn gemischt, liessen sich in der Ausschüttelung mit Chlorof. noch nachweisen; bei 0,001 Adonidin verlief die Reaction schon sehr undeutlich (Unverhau).

Desgleichen mache ich noch hier auf das **Neriodorin**, ein Glycosid des Nerium odorum, aufmerksam, welches Greenish darstellte und als Herzgift erkannte. Dasselbe ist in Chloroform gleichfalls leicht löslich, in Wasser schwer löslich und lässt sich durch ersteres ausschütteln. Ein das Neriodorin begleitender Körper, das *Neriodorein*, ist umgekehrt in Chloroform schwer, in Wasser leicht löslich, übrigens auch durch Chloroform zu extrahiren. Neriodorin ist in Petroläther, Benzol, Schwefelkohlenstoff nicht, in Aether schwer, in Alkohol leicht löslich. Schwefelsäure löst gelbbraun, Brom oder Salpetersäure machen die Lösung violett, Fröhde's Reagens löst roth-, dann blauviolett. Eisenchlorid färbt die Wasserlösung des Neriodorins rothbraun. 0,0016 Grm. Neriodorin bewirkten bei einem Frosche in 14 Minuten Verlangsamung des Herzschlages von 70 auf 12 Schläge, 0,0032 Grm. tödteten in $1^1/_2$ Stunden.

Sehr ähnlich ist dem Digitalein in der Wirkung und chem. Eigenschaften das **Neriin**, welches Schmiedeberg in den Blättern des Nerium Oleander neben *Neriantin* auffand. Es ist in Wasser und Alkohol, nicht in Benzol, Aether und Chloroform löslich und giebt die React. mit SO^4H^2 und Br wie Digitalein[1]).

Das in Ostafrikanischen Pfeilgiften (aus Apocynum Schimperi, Ouabaio und Deflusii) aufgefundene glycosidische **Ouabain** soll gleichfalls zu den stärksten Herzgiften gehören (Lewin). Es ist lösl. in Wasser und Alkohol, fällbar aus letzterer Lösung durch Aether, amorph, linksdrehend. Chem. Ctrbl. Jg. 1894, I, p. 599 und Sailer ib. Jg. 1893, I, p. 489.

Auch auf das **Evonymin** habe ich hier hinzuweisen. Dasselbe ist aus der Rinde des Evonymus atropurpureus abgeschieden[2]). Es ist krystallinisch, in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich. In Gaben von $^1/_{15}$—$^1/_{10}$ Milligr. bewirkt es bei Fröschen die charakteristische Digitalinreaction. In SO^4H^2 löst es sich braungelb (im Spectr. Absorpt. des violetten Theiles bis 493 und bei concentrirterer Misch. Band von 540—524).

Hierher gehört ferner das **Strophanthin** der Samen von Strophanthus hispidus etc. Beim Ausschütteln schäumt Str. nur wenig, auch findet sich keine Gallertebildung. Es lässt sich durch Benzol und Chloroform aus saurer Lösung gewinnen.

Str. löst. sich in SO^4H^2 mit intensiv rothbrauner Farbe; es bilden sich bald darauf grüne Ränder und schliessl. ist die ganze Lösung dunkelgrün geworden. Setzt man jetzt Wasser zu, so scheidet sich eine grüne Substanz ab, die sich in Alkohol löst. Nach Helbing[3]) lassen sich Spuren von

---

[1]) Das *Neriantin* kann aus ätherhaltigem Wasser kryst. erhalten werden. Es theilt gleichfalls die SO^4H^2-Br-Reaction. In den Blättern des Oleanders ist auch das *Oleandrin* (Pseudocurarin) aufgefunden, welches amorph, in Alkohol und Chloroform leicht, in Aether und Benzol schwerlösl. ist und in der Rinde derselben Pflanze das *Rosaginin*, welches mit conc. SO^4H^2 rothbraune Mischung giebt, aber dann durch Br nicht weiter verändert wird. Conc. HCl löst es gelb. Vergl. Schmiedeberg im Arch. f. exp. Path. Jg. 1883, B. 16, p. 149 und Pieszcek im Arch. f. Pharm. Jg. 1890, p. 352.

[2]) Romm, „Exp. pharm. Unters. über das Evonymin“. Diss. Dorpat 1884.

[3]) Journal de pharm. et de chim. T. XVI, pag. 25.

Stroph. dadurch erkennen, dass man in Wasser löst, hierauf eine ganz geringe Menge von Fe^2Cl^6 zusetzt und dann das Ganze mit conc. H^2SO^4 mischt: es bilde sich zunächst ein rothbrauner Niederschlag, der sich allmählig, oft erst in 1–2 Stunden, in Smaragdgrün umwandele. Concentrirtere rothe Lösungen in SO^4H^2 haben im Spectr. die violette Seite bis 560 absorb. und ein Band von 610—600. Furfurolwasser macht die Lös. in SO^4H^2 rothviolett (im Spectr. Absorpt. von Violett bis 450 und 2 Bänder resp. von 600—550 und 500—480). In verdünnter H^2SO^4 (1 H^2SO^4: 2 Aq.) löst sich das Stroph. mit violetter Farbe; mit dieser Reaction lassen sich noch 0,0005 Stroph. nachweisen. Stroph., mit einer Nitroprussidnatriumlösung versetzt und mit Natronlauge übergossen, giebt Rothfärbung (Unverhau).

§. **399.** Auch auf das **Saponin** und verwandte Substanzen wie sie in vielen Pflanzen, namentlich solchen der Sileneen-, Primulaceen und anderer Familien vorkommen, ist hier aufmerksam zu machen. Praktisch wichtig sind namentlich diejenigen der *Saponaria levantica* (von Gypsophila Arrostii) *Saponaria officinalis*, der *Kornradesamen* (Agrostemma Githago), der *Quillajarinde* (Quillaja Saponaria), der *Sarsaparillwurzeln* (Smilax spec.), des *Cyclamen europaeum u. s. w.* Ihre Giftigkeit ist von Malapert, Pelikan, Buchheim, Eisenmenger, Köhler, Kobert und seinen Schülern behaupt worden. Beim käuflichen Saponin beobachtet man mitunter gegen Schwefelsäure und Brom eine ähnliche Reaction wie beim Digitalein, die Saponine interessiren uns demnach zunächst als Substanzen, welche mit den Digitalisbestandtheilen verwechselt werden können. Allerdings wird reines Saponin in concentrirter Schwefelsäure braun und dann beim Stehen an der Luft blauviolett bis schön roth. Mit dem Di- und Trihydrat der Schwefelsäure färbt sich das Saponin anfangs kaum, später schön purpurn. Mit Fröhde's Reagens wird es bräunlich, aber später nur hier und da etwas violett. Aber bei Bearbeitung von Seifenwurzeln (Saponaria officinalis) erhielt ich aus dem sauren wässrigen Auszuge mit Benzol, Chlorof. und Amylalk. Producte, die auf das Froschherz energisch wirkten, *gegen Schwefelsäure und Brom wie das in ähnlicher Weise aus Digitalis Gewonnene reagirten.* Nur insofern liessen sich Differenzen darthun, als die Färbung auch noch eintrat, wenn mit einem Gemische von 2 Aeq. Wasser und 1 Aeq. Schwefelsäurehydrat gelöst und dann mit Brom behandelt wurde. *Auch blieb die rothe Färbung 24 Stunden lang und darüber, wenn die Lösung in conc. Schwefelsäure nach Zusatz von Brom allmählig mit dem gleichen Volum Wasser gemengt wurde.*

Abkochungen von Quillajarinde gaben ähnliche Resultate wie Seifenwurzel.

Aus einer mit Essigsäure angesäuerten Wasserlösung des Saponins konnte ich durch Petroleumäther nichts ausschütteln. Benzol entzog Spuren, Chloroform und Amylalkohol nahmen etwas mehr auf; ihre Rückstände wurden sowohl mit Schwefelsäure allein, als mit Brom braun, nur allmälig röthlich. Von diesem Präparate bewirkten 0,01 Gramm keine Störungen beim Frosche.

Wie Kobert's und seiner Schüler Arbeiten lehren [1]), haben wir es übrigens mit einer ganzen Reihe saponinartiger Substanzen zu thun, die theils mit dem gewöhnlichen Saponin isomer (Senegin, Sapotoxine), theils homolog (Assamin, Saporubrin, Quillaja- und Polygalasäure, Cyclamin und Sarsaparillsaponin) sind. Die Mehrzahl von ihnen, namentlich die Glycoside der Sarsaparilla, die Sapotoxine und Quillajasäure lösen bei Einwirkung auf Blut die rothen Blutkörperchen und wirken, wenn sie von Wunden aus oder durch Injection in's Blut gelangen, sehr energisch. Man beobachtet

---

[1]) Kobert Arch. f. exp. Pathol. Jg. 1887, p. 233, Arb. aus d. Dorpater pharmacol. Inst. B. 1 u. 6 und „Intoxicationen", v. Schulz „Beiträge z. Kenntn. d. Sarsaparilla". Diss. Dorpat 1892.

Verminderung der Blutkörperchen und Veränderungen im Darm und Nieren wie nach Helvellasäure und Abrin etc. Einige (Cyclamin) bewirken Haemoglobinurie. So haben denn diese Subst. auch um ihrer selbst willen für uns Interesse.

Chemisch untersucht zeigen die **Saponine** starke Schaumbildung beim Schütteln ihrer Lösungen in Wasser und alkalischen Laugen. Mit T, Kaliumeisencyanid und Rhodankalium giebt wässrige Saponinlösung nach Köhler in der Kälte, mit Zinkacetat, Eisenchlorid, Zinnchlorür, arseniger Säure in der Wärme Trübungen. Silbersalpeter wird beim Kochen langsam reducirt, desgl. alk. Kupferlösung. Gold- und Quecksilberchlorid bewirken keine Veränderung. Barytwasser und Bleiessig geben weisse Niederschläge. Beim Erwärmen mit Phosphorsäure tritt nach Köhler keine Farbenreaction ein, was als Unterschied von Digitalein und Digitalin benutzt werden soll[1]).

Hieraus ist nun wohl ersichtlich, dass eine Verwechselung der Digitalisvergiftungen mit solchen des Saponins, der Saponaria und Quillaya vermieden werden kann[2]). Es sind übrigens mehrere Vergiftungen mit Decocten der Seifenwurzel und Quillaya vorgekommen.

In meinen „Beitr. zur ger. Chemie“ habe ich die Vermuthung ausgesprochen, dass das Saponin in der rothen und levantischen Seifenwurzel, der Quillayarinde und dem Kornradesamen (Agrostemma Githago) nicht allein die Wirksamkeit bedingen könne. Hierfür sind seitdem weitere Beweise erlangt[3]). Schon Böhm hat bestätigt, dass das Saponin der Saponaria und Quillaya und das Senegin, je reiner es ist, um so schwächer wirken und dass die bei der Reinigung erlangten Nebenproducte weit stärker auf Thiere reagiren. In den Nebenproducten hat Kobert zwei giftige Bestandtheile aufgefunden, welche er *Sapotoxin* und *Quillayasäure* genannt hat. Diese letzteren interessiren uns um so mehr, als sie in den *käuflichen* Saponinen meistens vorhanden sind. Es ist uns für unsere Zwecke also der Nachweis des Saponins in Objecten gerichtlich chemischer Untersuchungen insofern von Werth, als es uns auf Vergiftungen mit Saponaria, Quillaya und ähnlichen Droguen aufmerksam macht.

Sapotoxin wird als amorphes weisses Pulver beschrieben, Niesen, im Schlunde Kratzen erregend, in Wasser leicht, schwer in kaltem abs. Alkohol, Amylalkohol, Chloroform, Methylalkohol, leichter in einer Mischung aus 1 Th. abs. Alkohol und 4 Th. Chloroform löslich, ebenso in siedendem und verdünntem Alkohol. In Aether ist es unlöslich. Es ist colloidal. Erst nach Kochen mit Mineralsäuren reducirt es alkalische Kupferlösung. Es reagirt fast neutral, löst sich in kalter conc. Schwefelsäure mit gelber bis gelbrother Farbe, beim Erwärmen oder Stehen an der Luft wird

---

[1]) *Sapindus - Saponin* wird nach Kruskal durch SO^4H^2 himbeeroth, durch Fr. R. braun, dann violett, durch Vanadinschwefels. braun bis braunroth, durch warme HCl kirschroth, Chamaelirin durch SO^4H^2 braun, dann dunkelviolett, durch Vanadinschwefelsäure (Monohydr.) dunkelviolett oder (Bihydrat) kirschroth, Selenschwefelsäure roth, HCl in der Wärme dunkel (Wasser scheidet schwarze Flocken ab). Gegen Fr. R. verhält es sich dem Sapindus-Saponin etc. ähnlich.

[2]) Vergl. Christophson „Unters. über d. Saponin“. Diss. Dorpat 1874.

[3]) Vergl. auch Köhler, „Die locale Anaesthesirung durch Saponin“, ferner Kobert, Arch. f. exper. Pathol. und Pharmacologie, Bd. 23 (1887), und Arb. d. Dorpater Pharmacol. Inst., Bd. 6, Pachorukow, „Ueber Sapotoxin“. Diss. Dorpat 1887, Atlass, „Ueber d. Senegin“. Diss. Dorpat 1887. Федотовъ „Матер. для уясненія дѣйств. сапонина“. Диссерт. Кіевъ 1875 und Шертеневичъ „О вліяніи хлорала, сапонина и пр. на красныя тѣльца крови.“ Диссерт. С. Птрб. 1881. Kruskal „Ueber einige Saponinsubstanzen“. Diss. Dorpat 1890, v. Schulz „Ein Beitr. z. Kenntniss der Sarsaparilla“. Diss. Dorpat 1892.

die Lösung roth und violett. Rauchende Salpetersäure löst gelb. Die Mischung wird durch $K^2Cr^2O^7$ nach Kruskal gleich grün. Barytwasser fällt.

Fr. R. löst bräunlich, stellenweise grünlich werdend, Vanadinschwefelsäure (Monohydrat) färbt am Rande blau (Kruskal), Fe^2Cl^6, $HgCl^2$, Bleiacetat, $SnCl^2$ trüben die wässrige Lösung und $AgNO^3$ wird in der Wärme durch sie reducirt. Unter den Farbenreactionen dieses und der meisten Saponinkörper ergab namentlich die mit SO^4H^2 und Wasser brauchbare Spectra. Brasche sah Absorptionen:

	anfangs	später
Saponin Sap. rubr.	517—488	565—544
„ „ lev.	488—475	544—530
„ Quillaya	— 455	544—510
„ Agrostemma	544—536	525—498
Sapotoxin Sap. rubr.	544—510	572—552
„ „ lev.	525—495	572—552
Quillayasäure und Senegin	488—465	—
Chamaelirin	498—487 und 561—540	631—610
Smilacin	544—530	—
Parillin	525—498	572—561
Digitonin	506—485	—
Cyclamin	544—530	—
Gratiolin	533—517	—

Quillayasäure reagirt nach Kobert deutlich sauer, sie ist in kaltem abs. Alkohol leicht löslich, fällbar aus Wasserlösung durch neutrales Bleiacetat (Sapotoxin nur durch basisches). Die Säure fällt, in grösserer Concentration ihrer Lösung angewendet, die Eiweisskörper des Blutes und ebenso Peptone (Sapotoxin nicht).

§. **400.** Das **Senegin**, welches dem Saponin sehr nahe steht, wird durch Schwefelsäure anfangs rein gelb, dann allmählig gelbroth, beim Stehen im Uhrgläschen vom Rande aus nach und nach rothviolett. Mit Schwefelsäure und Brom konnten keine rothen und violetten Streifungen erlangt werden; mit Fröhde's Reagens, sowie mit dem Di- und Trihydrat der Schwefelsäure färbt es sich anfangs bräunlich, mit ersterem allmählig hie und da röthlich, mit den beiden letzteren nach mehreren Stunden schön roth. Es wirkt bei Fröschen sehr schwach. Bei Verarbeitung von *Senegawurzeln* nach meiner Untersuchungsmethode auf Alkaloide etc. erhielt ich Resultate wie bei der Seifenwurzel. Atlass fand in der Senegawurzel keine Quillayasäure, wohl aber eine andere, als **Polygalasäure** benannte, Substanz, die gleichfalls schon durch neutrales Bleiacetat gefällt wird (Senegin nicht), aber in kaltem abs. Alkohol sehr schwer löslich ist. Gegen conc. Schwefelsäure verhält sich diese Säure dem Senegin im Ganzen ähnlich.

§. **401.** Pelikan hat auch vom sog. **Smilacin** behauptet, dass es ähnlich wie Saponin wirke. Flückiger beweist, dass es ein Gemenge sei, dessen einer Bestandtheil **Parillin** genannt wurde. Flückiger, Otten und von Schulz zeigten ferner, dass die Sarsaparilla noch einen Saponin-artigen Körper enthält, den Letzterer **Sarsasaponin** nannte, während er dem zuletzt von Merck als Smilacin bezeichneten Körper den Namen **Sarsaparillsaponin** beilegt.

Ueber die *Eigenschaften* dieser Körper giebt von Schulz folgendes an:

Parillin und Sarsasaponin sind krystallinisch, ersteres in cc. 70 Th., Sarsasaponin in cc. 120 Th. abs. Alkohol, resp. in 100 Th. und 60 Th. Methylalkohol, Parillin in 1000 Th. kaltem und 35 Th. siedenden, Sarsasaponin auch in kaltem Wasser leicht löslich. In Petroläther, Benzol, Aether sind sie unlöslich. In Chloroform quillt Parillin nur auf. Sie sind linksdrehend (auch Smilacin). Mit SO^4H^2 werden Parillin und Sarsasaponin gelblich, dann farblos, später roth bis violettroth, beim Erwärmen nach

geringem Wasserzusatz tritt die schön violettrothe Färbung schnell ein. $K^2Cr^2O^7$ macht diese Mischungen smaragdgrün. SO^4H^2 mit gl. Vol. abs. Alkohol gemengt, löst beide Subst. beim Erwärmen dunkelgrün (auch bei Abwesenheit von Fe^2Cl^6). Erwärmt man mit conc. SO^4H^2 allein, so zeigt sich Fluorescenz in Grün. Conc. HCl löst in d. Wärme röthlich. Fr. R. löst Parillin farblos, dann gelbbraun, Sarsasaponin grüngelb. Vanadinschwefelsäure (Monohydrat) beide braun, blau, grün gerandet. Gegen Barythydrat, $AgNO^3$, Fe^2Cl^6, Bleiessig, $SnCl^a$, verhalten sie sich wie die übrigen Saponinsubstanzen.

Smilacin (Sarsaparillsaponin) ist amorph; es wird mit wenig Wasser mucilaginös, in mehr löst es sich. In den meisten Farbenreactionen gleicht es den vorigen.

Bei Verarbeitung von *Sarsaparilla* nach der für Digitalin benutzten Methode lieferten nur die mit Chloroform und namentlich mit Amylalkohol bereiteten Ausschüttelungen wirksame Rückstände.

§. **402.** Unter den saponinartigen Körpern ist von praktischer Bedeutung namentlich der in den *Samen* der *Agrostemma Githago* vorkommende, weil diese Samen mit Roggen und Weizen zu Mehl vermahlen werden. Vergiftungen mit dem aus diesem Mehl bereiteten Brod sind häufiger beobachtet. Den Nachweis solcher Beimengungen des Mehles oder Brodes kann man mit Hülfe des Mikroskopes führen, wobei man nach Beseitigung des Amylons durch Diastase oder Malzaufguss, wie in §. 353, namentlich auf die charakteristischen Oberhautzellen und auf die Lage der radicula und der cotyledonen zu achten hat[1]). Zum *chemischen* Nachweis kocht man das Mehl etc. mit Weingeist von ca. 90 % aus, verdunstet, nimmt den Rückstand wieder in einer Mischung aus abs. Alkohol und Chloroform auf und fällt mit viel Aether das Githagin aus. Mit der durch Aether gewaschenen und getrockneten Masse kann man die betr. Reactionen ausführen (§. 399).

§. **403. Cyclamin,** der wirksame Bestandtheil mancher Primulaceen, giebt mit viel Wasser klare, mit weniger Wasser opalisirende Lösungen. Es ist in verd. Weingeist leicht, in starkem Alkohol, Methylalkohol, Essigäther schwerer, in Aether, Chloroform, Benzol, Petroläther, Amylalkohol fast unlöslich. In heiss bereiteter Solution mit schwacher alkohol. Salicylsäurelösung gemischt, gelatinirt es beim Erkalten (Tufanow). Gegen Schwefelsäure verhält es sich dem Saponin ähnlich. Bei intravenöser Application bei Thieren bewirkt es Hämoglobinurie. Es veranlasst Trennung des Blutfarbstoffs von den Blutkörperchen, Gerinnung im Blute, Myosingerinnung im Muskel, Verengerung der Blutgefässe etc.[2]).

§. **404.** Nach einer ähnlichen Methode als der von Homolle für den Nachweis des Digitalins empfohlenen (§. 395), könnte man, wo eine Vergiftung mit **Gratiolin** oder *Herba Gratiolae* vermuthet wird, die Isolirung des Giftes versuchen. Dasselbe lässt sich aber auch aus saurer Lösung durch Benzol (und Chloroform) ausschütteln. Eine Reinigung des isolirten Giftes könnte mit Hülfe von absolutem Aether, der es nicht löst, vorgenommen werden.

Das *Gratiolin* ist weiss krystallinisch, in kochendem Wasser und Alkohol löslich. Es schmeckt bitter, spaltet sich bei einstündigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zu Zucker und Gratiolaretin und

---

[1]) Vergl. Real-Encyclop. d. Pharm., Bd. 1, p. 185. Kobert „Intoxicat.", p. 466. Kruskal a. a. O. und Arb. d. pharmacol. Inst. in Dorpat, Bd. 6. Ueber mikrochemischen Nachweis siehe auch Hanausek, der dabei von einer Anwendung des Lafon'schen Digitalinreagens Nutzen zog. Ch. Ctrbl. Jg. 1892, I, p. 633.

[2]) Vergl. Tufanow „Ueber Cyclamin". Diss. Dorpat 1886.

Gratioletin. Schwefelsäure löst orange, dann schön roth, Fröhde's Reagens orange, dann braun und grün, Schwefelsäure und Brom färben grünbraun, dann braun, nicht roth. Rauchende Salpetersäure löst orange und Wasser scheidet aus dieser Lösung wieder aus.

Pikrotoxin.

§. **404.** Vergiftungen von Menschen mit den sogenannten *Kokkelskörnern* (Beeren des Anamirta Cocculus Wight und Arnott), deren Ausgang ein tödtlicher gewesen, sind einige Male beobachtet. Früher wurden sie als Medicament gebraucht und Pikrotoxin dient auch heute noch hie und da als Heilmittel. Mitunter wurden die Kokkelskörner missbraucht als bitter machender, stark betäubender Zusatz zum Biere. Die Anwendung der Kokkelskörner beim Fischfange, die in einzelnen Gegenden noch eine sehr bedeutende ist, mag hier ebenfalls erwähnt werden. Das Pikrotoxin wird meistens zu den indifferenten, stickstofffreien organischen Stoffen gerechnet. In den Kokkelskörnern findet es sich, nach Gaabe zu 5 % vom Gewichte der Samen. In der Fruchtschale fehlt es: in dieser glaubte man 2 Pflanzenalkaloide, das *Menispermin* und *Paramenispermin*, aufgefunden zu haben, welche nicht giftig sein sollen. Bei Wiederholung der betreffenden Versuche konnte die Existenz dieser nicht bestätigt werden.

§. **405.** Ueber die **Symptome**, welche eine Pikrotoxinvergiftung begleiten, siehe Tschudi u. A. [1]). Die bei der Section mit Pikrotoxin vergifteter Thiere wahrnehmbaren Veränderungen gestatten keinen sicheren Schluss auf die geschehene Vergiftung. Langley hat einmal Pikrotoxin aus dem Magen einer vergifteten Katze wieder erlangt, Chlopinsky hat eine Reihe von Versuchen angestellt, welche über die Vertheilung des Giftes im Thierkörper Auskunft geben. Sie zeigten, dass (bei Katzen) das in tödtlicher Dosis eingeführte Pikrotoxin im Magen, Darm, Erbrochenen und meistens auch in der Leber nachzuweisen war, spurweise auch im Blute und der Niere. Bei Anwendung nicht tödtlicher Mengen wurde ein Theil des Giftes im Harn wieder aufgefunden, nicht aber in den festen Darmausscheidungen.

Aus dem Fleische eines Barsches von 245 Grm., welcher durch Pikrotoxin getödtet worden, konnte nicht soviel Pikrotoxin isolirt werden, dass chemische oder physiologische Wirkungen (bei einem Cyprinus von 0,5 Grm.) hätten damit erzielt werden können.

In faulenden Mischungen wurde P. ziemlich schnell zersetzt, so dass es nach 25tägigem Aufbewahren in Harn nicht mehr, in Blut und Speisebrei nur in geringer Menge aufzufinden war. Nach

---

[1]) Tschudi „Die Kokkelskörner und d. Pikrotoxin". St. Gallen 1847, Falk Beitr. etc. D. Klin. Jg. 1853, p. 47, Röber Arch. f. Phys. Jg. 1869, Planat Bull. gén. de Thér. Jg. 1875, Siegl, „Z. Kenntn. d. Wirk. d. Pikrotoxins". Diss. Kiel, 1891, Keck „Wirk. des Pikrotoxinins". Diss. Kiel 1891 p. 327.

8tägigem Liegen konnte es aus der Leiche einer Katze noch wiedergewonnen werden [1]).

§. 406. Zur **Nachweisung** eignet sich das Ausschütteln desselben aus den nach §. 225 angefertigten sauren Auszügen durch Chloroform oder Amylalkohol. Otto und Köhler [2]) verwenden dabei Aether. Meistens bekommt man das Gift in den Rückständen der ersten Ausschüttelungen nicht so rein, dass die Reactionen gelingen. Man reinigt desshalb durch ein- bis zweimaliges Wiederlösen in warmem Wasser und Ausschütteln mit Chloroform. Durch Benzol und Petroläther kann es nicht ausgeschüttelt werden. Für *Bier* hat Herapath [3]) eine Methode gegeben, welche auf Absorption durch Kohle beruht. Diese Methode, die Lösch zur Untersuchung einiger St. Petersburger Biere benutzt hat [4]), muss als unsicher bezeichnet werden.

Besser ist die von W. Schmidt [5]) gegebene Methode in Bezug auf die ich im Jahre 1862 einige Erfahrungen veröffentlicht habe. [6]) Schmidt lässt das Bier zur Syrupsdicke eindampfen, dann wieder mit soviel warmem Wasser verdünnen, dass die Flüssigkeit eben flüssig ist und nun sogleich Thierkohle (auf 1 Flasche Bier 5—6 Grm.) zumischen. Nach mehrstündiger Digestion wird filtrirt, die Kohle ausgewaschen, das Filtrat wird gelinde erwärmt und so lange mit Bleiessig versetzt, bis weiter kein Niederschlag entsteht. Man filtrirt und schüttelt das Filtrat [7]), dessen Volum etwa $^1/_2$ des in Arbeit genommenen Bieres entsprechen möge, mit Amylalkohol mehrmals aus. Die Verdunstungsrückstände werden in schwachem Weingeist aufgenommen, filtrirt, wieder abgeraucht. Der Rest ist in Wasser unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure bei Siedehitze zu lösen, noch einmal mit Thierkohle zu entfärben und das erkaltete Filtrat mit Aether zu schütteln, der nun das Pikrotoxin aufnimmt und nach dem Verdunsten hinterlässt.

Die Schmidt'sche Methode habe ich dahin geändert, dass ich einen Ueberschuss von Bleiessig zusetzte, das überschüssige Blei aus dem Filtrate durch Schwefelwasserstoff präcipitirte und mit dem entstandenen Schwefelblei auch andere färbende Stoffe fortführte. Das Schwefelblei kann man auswaschen, trocknen und später mit Aether auskochen, um noch etwa mitgefälltes Pikrotoxin auszuziehen.

Man kann ferner die Thierkohle vollständig vermeiden, wenn man zur Syrupsconsistenz verdunstet und durch Zusatz von 4—5 Vol. Alkohol von 90—94 $^0/_0$ die fällbaren Stoffe präcipitirt. Nach 24 Stunden wird filtrirt, vom Filtrate der Alkohol wieder abgedunstet und aus dem Destillationsrückstande, nachdem er mit etwas verdünnter Schwefelsäure angesäuert worden, durch mehrmaliges Ausschütteln mit Amylalkohol oder Chloroform das Pikrotoxin gewonnen. Vor der Behandlung mit Amylalkohol muss man die Flüssigkeit mit Benzol ausschütteln.

§. 407. **Eigenschaften**. Das Pikrotoxin krystallisirt aus Wasser, namentlich aber aus Alkohol, in farblosen, biegsamen 4seitigen Prismen, die oft büschelförmig oder wawellitartig angeordnet sind und seidenartigen

---

[1]) Chlopinsky, „Der forens. chem. Nachweis des Pikrotoxins". Diss. Dorpat 1883 und Dragendorff, Pharm. Ztschr. f. Russl. Jg. 1884.

[2]) Berl. kl. Wochenschr. Jg. 1867 N. 47.

[3]) Hill Hassall, „Food and its adulterations". London 1855, p. 630.

[4]) Медицинск. Журн. Военн. Минист. С. Птрб. Г. 1862.

[5]) Pharm. Zeitschr. f. Russl. Bd. I, p. 304.

[6]) Pharm. Zeitschr. f. Russl. Bd. I, p. 414. Siehe auch Günkel Arch. f. Pharm. Bd. 144, p. 14. Durch Mischungen von Bleiessig und alkoholischer Ammoniakflüssigkeit wird P. nach Palm gefällt.

[7]) Sollte es noch sehr dunkel sein, so ist die Behandlung mit Kohle zu wiederholen.

Glanz besitzen. Es ist luftbeständig, in 150 Th. kaltem, 25 Th. siedendem Wasser, leicht in Weingeist, in Aether, Amylalkohol und Chloroform löslich. Auch Aetzammoniakflüssigkeit löst es. Pikrotoxin schmilzt bei 199°—200°, reagirt neutral, schmeckt stark bitter. In der Wärme schmilzt es zu gelber Masse, stösst bei höherer Temperatur caramelartig riechende Dämpfe aus und verkohlt endlich.

Reactionen:

1) In kalter concentrirter Schwefelsäure und Fröhde's Reagens löst sich Pikrotoxin mit gold- bis safrangelber Farbe. Die Lösung schwärzt sich in der Hitze. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Spuren von chromsaurem Kali violett, durch mehr braun.

2) Alkalische Kupferlösung wird durch Pikrotoxin reducirt.

3) Nach Langley [1]) giebt Pikrotoxin mit dem dreifachen Quantum Salpeter gemengt, dann mit Schwefelsäure durchfeuchtet und mit überschüssiger starker Natronlauge versetzt, eine ziegelrothe Färbung [2]). Strychnin theilt diese Reaction nicht. Langley's Reaction wurde so modificirt, dass das Pikrotoxin mit wenig conc. Salpetersäure aufgenommen und die Lösung im Wasserbade rasch verdunstet, dann der Rückstand *mit möglichst wenig* conc. Schwefelsäure befeuchtet und endlich mit starker Natronlauge übergossen wurde. So liessen sich noch 0,1 Milligr. Pikrotoxin darthun. Der Rückstand nach Einwirkung der Salpetersäure soll nach Oglialoro mit Kaliumcarbonat roth werden.

4) Pikrinsäure (1 : 200) wird bei Gegenwart von Kaliumcarbonat (1 : 10) durch Pikrotoxin ähnlich wie durch Zucker reducirt und beim Erwärmen rothbraun gefärbt.

Pikrotoxin wird aus seinen Lösungen durch lösl. neutr. Salze des Ba, Fe, Cu, Pb, Ag, Au, Pt und durch JJK nicht gefällt.

Eine kleine Probe kann man einem **physiol. Versuche** an *einem Fische* opfern. Nach Blasner genügen 0,01 Grm. Pikrotoxin (0,4 Grm. Kokkelskörner), um einen Fisch von 200—300 Grm. Gewicht in 10 Stunden zu tödten. Wir haben die Versuche mit kleinen Exemplaren einer Cyprinusart von 0,5—0,7 Grm. Gewicht ausgeführt. Die Thiere wurden erst dann verwendet, wenn sie ca. 8 Tage bei täglichem Wasserwechsel in der Gefangenschaft gehalten und nachdem alle schwachen Exemplare gestorben, resp. beseitigt waren. Je ein Thier wurde in ein Becherglas, welches 250 cc. Wasser enthielt, gebracht und dann die zu untersuchende Substanz dem Wasser zugesetzt. Wir fanden, dass 0,01 Grm. Pikrotoxin in $2^1/_2$ Stunden, 0,005 Grm. in 7, 0,001 in ca. 9, 0,0004—0,0006 Grm. in ca. 16 Stunden tödteten und dass man selbst mit 0,0002 Grm. in ca. 24 Stunden tödtlichen Ausgang beobachten kann.

Bei längerem Kochen mit Benzol wird Pikrotoxin zu **Pikrotoxinin**, welches in heissem Wasser löslich und stark giftig ist (vergl. die obencitirte Arbeit von Keck) und dem in Benzol unlösl. nicht giftigen **Pikrotin** zerlegt. Ersteres giebt die Langley'sche React. wie Pikrotoxin, letzteres wird bei derselben nur gelb.

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. Bd. 2. p. 404. Vergl. auch Köhler.

[2]) Nur soviel SO^4H^2, dass eben knetbare Masse entsteht. Zu viel Säure verhindert die Färbung.

Von anderen Bitterstoffen seien hier das **Cotoin** und **Paracotoin,** die wirksamen Substanzen der ächten und falschen Cotorinde, erwähnt. Ersteres schmilzt bei 130°, letzteres bei 152°. Beide sind schwerlösl. in Wasser und Petroläther, lösl. in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Cotoin reducirt Au- und Ag-Salze in d. Kälte, Fehlings' Lös. beim Erwärmen. SO^4H^2 löst safranfarben. Conc. NHO^3 löst es blutroth, schöner nach Unverhau, wenn man in Eisessig löst und dann NO^3H zusetzt, die zuletzt ein leuchtendes Bordeauroth erzeugt. (Im Spectr. Band von cc. 546—488.) $^1/_{10}$ Milligr. Paracotoin giebt blaue und grüne Färbung mit NO^3H (besser in Lösung mit Eisessig), mit conc. SO^4H^2 wird es gelbbraun und dann mit Fe^2Cl^6 roth. Cotoin wird in alkoh. Lösung durch Fe^2Cl^6 tiefbraunschwarz gefärbt ($^3/_{100}$ Milligr.). Cotoin und Paracotoin werden durch Petroläther, Benzol und Chloroform aus saurer Lös. ausgeschüttelt.

Diejenigen, welche sich für die Vergiftung mit **gefälschtem Sternanis** interessiren, verweise ich auf folgende Publicationen: „Rapport betreffende het Onderzoek van verdächtig Sternanys". Leeuwarden 1880, van der Burg in Pharm. Weekblad Jg. 1880, N. 24, Hamberg und Landén in Hygiea 1883, Rosendahl in der Farmac. Tidskr. Jg. 1882, No. 6 u. 8, Eykmann, Jahresb. f. Ph. Jg. 1880 u. Jg. 1881—82. Letzterer nennt den stickstofffreien wirks. Best. des Illicium religiosum *Shikinin* und beschreibt ihn als krystall., in kaltem Wasser schwer, in Aether, Alkohol, Chloroform, Eisessig leicht, auch in Petroläther schwer löslich, bei 175° schmelzend.

Ononin aus Ononis spinosa löst sich in Erdmann's und Fröhde's R. gelblich, dann roth (Spectr. Band von 570—548 μ). Mit Vanadinschwefelsäure ($^1/_{100}$ Milligr.) und Chromschwefelsäure ($^1/_{10}$ Milligr.) wird es vorübergehend violett, durch Ruthenschwefelsäure roth, durch SO^4H^2 allein nur schwach grünlich. $SO^4H^2 + Fe^2Cl^6$, ebenso $SO^4H^2 + MnO^2$ löst roth. Conc. Kalilauge löst farblos, den Verdunstungsrückstand macht SO^4H^2 blau und grün. Es lässt sich aus saurer Lösung am Besten durch Amylalkohol ausschütteln.

Von den resp. in Rhizoma Imperatorii Ostruthii und Peucedani offic. vorkommenden Bitterstoffen **Ostruthiin** und **Peucedanin** wird ersteres durch Vanadinschwefelsäure und $SO^4H^2 + K^2Cr^2O^7$ schön blau (Absorpt. in Violett bis 454 μ und Band von 635—570 μ). Aehnlich soll auch Ruthen- und Uranschwefelsäure wirken. Peucedanin löst sich in SO^4H^2 gelb mit starker Fluorescenz in Blau, mit Vanadinschwefelsäure wird es für kurze Zeit blaugrün. Beide werden schon aus saurer Lösung durch Petroläth. ausgeschüttelt.

Podophyllin und **Podophyllotoxin** aus dem Podophyllum peltatum lösen sich in SO^4H^2 und conc. HCl gelb, in conc. NO^3H braunroth (am Besten nach Lösen in Eisessig blutroth, dann braun). Durch Fr. Reag. und Vanadinschwefelsäure werden sie dunkelgelbgrün. **Pikropodophyllin,** das diese React. im Ganzen weniger gut giebt, wird mit Fr. R. schmutzigbraun, dann mit HCl violett, dann grün. Alle 3 Subst. lassen sich aus saur. Lös. durch Benzol und Chlorof. ausschütteln.

Hesperidin der Pomeranzenschalen etc. löst sich in SO^4H^2 orangeroth, in Kalilauge beim Erwärmen dunkelgelb. Letztere Lös. wird mit SO^4H^2 schön roth. NO^3H löst grünlich, Fr. R. braunroth und HCl macht dann blau. Vanadinschwefelsäure macht vorübergehend grün. Durch Petr., Benzol, Chlorof., Amylalkohol lässt es sich nicht wohl ausschütteln.

Ueber **Condurangin** aus der Rinde von Gonolobus Condurango R. vergl. Vulpius Ch. Ctrbl. Jg. 1885 p. 493, Carrara ib. Jg. 1892 I p. 912, Juckna, Arb. aus dem pharmacol. Inst. in Dorpat B. 4 p. 81 (1891). Es wird durch SO^4H^2, Fr. R., Vanadinschwefels., Erdmann's Reag. braun gelöst (Spectr. von 509—478 μ) und durch Chloroform aus saurer Lös. ausgeschüttelt. Aehnlich verh. sich **Vincetoxicin** (alkoh. SO^4H^2 und Fe^2Cl^6 färben blaugrün).

Bitterstoffe als Bierbeimengungen.

§. **408. Allgemeines.** Ich möchte hier eine Anzahl von organischen Verbindungen anschliessen, die eigentlich grösstentheils nicht zu den Giften zu rechnen sind, deren Nachweisung aber dennoch mit zu den Aufgaben des Gerichtschemikers gerechnet werden muss, weil diese Stoffe mitunter dem Biere zugesetzt wurden, in der Absicht, Hopfen bei der Anfertigung desselben zu sparen. Insofern als mit ihrer Anwendung ein Betrug, eine Täuschung des Publikums, beabsichtigt wird, die schon deshalb nicht gleichgültig ist, weil der Hopfen *nicht nur als bittermachende Substanz dem Biere* zugefügt wird, hat der Staat die Verpflichtung, sich in die Angelegenheit zu mengen.

§. **409.** Ich habe in Gemeinschaft mit Kubicki, Jundzill und Meycke [1]) den Gegenstand bearbeitet und zwar von der Frage ausgehend, *ob durch die in §. 225 erwähnte* **Abscheidungsmethode** *auch die gewöhnlich zur Bierverfälschung verwandten Bitterstoffe aufgesucht werden dürfen.* Es liess sich darthun, dass auf Grundlage jenes Verfahrens, ich will es Meth. I. nennen, aus saurer Lösung theils durch Benzol, theils durch Chloroform ausgeschüttelt werden können von bisher nicht besprochenen Hopfensurrogaten: *Quassiin, Ericolin, Absynthiin, Menyanthin, Cnicin (?), ein bitterer Bestandtheil der Erythraea Centaureum* (nicht Erythrocentaurin) *und der Gentiana* (nicht Gentisin), *Daphnin.* Aber es war auch nicht zu leugnen, dass ein Theil des Hopfenbitters selbst und gewisse im gegohrenen Malzauszuge vorhandene bittere Substanzen durch diese Behandlung isolirt werden und dass ihre Gegenwart für das Gelingen der Identitätsreactionen nachtheilig werden könne. Aus letzterem Grunde haben wir dann versucht, die letztgenannten Bestandtheile des Bieres vor dem Ausschütteln mit bas. Bleiacetat zu beseitigen.

Das Verfahren besteht nun darin, dass man das Bier (1000—2000 cc.) auf dem Wasserbade erwärmt, bis die grössere Menge der Kohlensäure entfernt und etwa die Hälfte des Wassers verflüchtigt worden, dann aber heiss mit basischem Bleiessig [2]) versetzt, so lange dieser einen Niederschlag hervorbringt. Man filtrirt letzteren rasch ab, beseitigt im Filtrate den Bleiüberschuss durch Schwefelsäure, event. um rasches Sedimentiren und Filtriren des Bleisulfates zu erreichen, nachdem man etwa 40 Tropfen Gelatinelösung (1 : 20) zugesetzt hat, und verdunstet die Flüssigkeit nach Abscheidung des Bleisulfates bis auf ca. 300 cc. Vor dem Eindampfen setze man so lange Ammoniakflüssigkeit zum Filtrate, bis *alle* freie Schwefelsäure und *ein Theil* der freien Essigsäure neutralisirt worden (Methylviolett darf sich mit einigen Tropfen der Mischung nicht blau färben). Den Rückstand von ca. 300 cc. menge man mit 4 Raumth. absol. Alkohols, schüttele die

---

[1]) „Beitr. z. Ermittel. fremder Bitterstoffe im Biere" von Kubicki, Dissert. Dorpat 1873. „Ueber Ermittel. einiger Bitterst. im Biere" von Jundzill, Dissert. Dorpat 1873. Vergl. auch Arch. f. Pharm. Jg. 1874, April. Ferner Meycke, „Beitr. zur Ermittel. einiger Hopfensurrogate". Dissert. Dorpat 1878 und Ph. Ztschr. f. Russl. Jg. 1881, p. 42.

[2]) Oder besser Bleiessig und etwas Ammoniakflüssigkeit.

Mischung recht häufig stark durch und filtrire, nachdem man ca. 24 Stunden in die Kälte gestellt hat. Die Dextrinmasse kann man noch im Mörser mit Alkohol durchkneten und diesen dem Filtrate zumengen. Man destillire den Alkohol aus dem Filtrate ab. Das Ausschütteln mit Petroleumäther, Benzol etc. kann dann sogleich vorgenommen werden. Nach dieser Methode (die ich im Gegensatze zu dem gewöhnlichen Verfahren Meth. II nennen will) gelang es, die Mehrzahl der genannten Bitterstoffe viel reiner abzuscheiden, wie durch die ersterwähnte. Nur bei solchen Bitterstoffen, welche selbst durch Bleiacetat gefällt werden, muss man selbstverständlich bei Meth. I bleiben. Bei Anwendung von 1000 cc. Bier lässt sich noch darthun der Zusatz von 1 Grm. Lignum Quassiae; 4 Grm. Herba Ledi palustris; 0,25 Grm. Herba Absynthii; 1 Grm. Herba Trifolii; 5 Grm. Herba Cnici benedicti; 4 Grm. Herba Centaureae minoris; 5 Grm. Cortex Mezerei und Salicis; 0,25 Grm. Aloë; 1 Grm. Coloquinten; 8 Grm. Fructus Cocculi indici; 4 Grm. Semen Colchici; 0,25 Grm. Fructus Capsici annui; 6 Grm. Gentiana.

§. **410. Reines Bier,** aus Gerstenmalz und Hopfen bereitet, zeigt bei Bearbeitung nach dieser Methode (II) folgendes Verhalten:

Saure Ausschüttelungen:

Petroläther nimmt nur geringe Mengen fester und flüssiger Bestandtheile des Bieres (Fusel etc.) auf. Der Verdunstungsrückstand schmeckt kaum bitterlich, wird durch conc. Schwefelsäure, durch Schwefelsäure und Zucker, desgl. durch Salpetersäure nur gelblich, durch conc. Salzsäure fast farblos gelöst.

Benzol und *Chloroform* entziehen nur sehr geringe Quantitäten einer harzigen schwach bitteren Substanz, welche gegen die bezeichneten Säuren sich ähnlich der durch Petroläther isolirten verhält und welche, in verdünnter Schwefelsäure (1 : 50) gelöst, mit den gewöhnlichen Alkaloidreagentien Jod- und Bromlösung, KQJ und KKJ, Gold-, Platin-, Eisen- und Quecksilberchlorid, P. und T., Kaliumbichromat — keine Niederschläge liefert, auch Goldchlorid beim Erwärmen nicht reducirt. Mit PM giebt sie erst nach einiger Zeit eine sehr geringe Trübung. [1])

Ammmoniakalische Ausschüttelungen:

Petroläther nimmt so gut wie nichts auf.

Benzol entzieht nur Spuren einer Substanz, welche mitunter aus Aetherlösung krystallisirt, aber keine charakteristischen Farbenreactionen, ebensowenig physiol. Reactionen, ähnlich denen des Strychnins, Atropins, Hyoscyamins etc. giebt.

Sollte das betreffende Bier vor der Untersuchung *sauer* geworden sein, so würde es bei den Ausschüttelungen ein ähnliches Verhalten zeigen, es würde aber namentlich durch Benzol und Chloroform eine geringe Menge einer Substanz entzogen werden, welche beim Erwärmen $AuCl^3$ deutlich, meistens auch Silbernitrat reducirt.

Bierwürze verhält sich dem gegohrenen Biere gleich.

§. **411.** Nach den beschriebenen Methoden lässt sich der Zusatz folgender **Hopfensurrogate** zum Biere nachweisen:

1) *Wermuthkraut.* In der Petrolätherausschüttelung der sauren Flüssigkeit findet sich *äth. Oel*, welches an seinem Geruch erkannt werden kann und ein Theil des *Bitterstoffes.* Der Verdunstungsrückstand der Ausschüttelung wird von conc. Schwefelsäure braun gelöst, worauf später violette Färbung eintritt. Mit Schwefelsäure und etwas Zucker versetzt, gieb er allmählig rothviolette Lösung. Der Verdunstungsrückstand reducirt ammoniakal. Silberlösung, während er mit Goldchlorid [2]) und KQJ Fäl-

---

[1]) Ueber Bieralkaloid s. a. beim Colchicin (§. 326) und Fassbender und Schrepp Ch. Ctrbl. Jg. 1892. I. p. 238.

[2]) Goldchlorid wird nur reducirt, falls die Lösung nicht filtrirt war.

lungen, mit T., BBK, JJK, Quecksilberoxydulnitrat nur schwache Trübungen liefert.

Benzol und *Chloroform* nehmen gleichfalls *Bitterstoff* auf (Absinthiin), welcher, wie oben beschrieben, reagirt.

Die alkalisch gemachte Flüssigkeit giebt an Petroleumäther etc. keine charakteristischen Bestandtheile ab.

2) *Ledum palustre* (Porst). Im *Petrolätherauszuge* findet sich etwas *äth. Oel.* Der sehr geringe Rückstand zeigt aber keine auffälligen Verschiedenheiten von dem reinen Bieres.

Benzol und *Chloroform* entziehen bitterschmeckende, amorphe Massen, welche mit Schwefelsäure und Zucker dunkel-*rothviolette* Lösungen geben, mit verd. Schwefelsäure (1 : 10) gekocht, den *Geruch nach Ericinol* entwickeln, $AuCl^3$ und alkal. Kupferlösung reduciren, mit JJK und T. nicht, aber mit bas. Bleiacetat gefällt werden.[1]) Durch Benzol werden ausserdem kleine Mengen einer Substanz aufgenommen, welche ammoniakal. Silberlösung reducirt, durch Chloroform einer solchen, welche durch KQJ gefällt wird.

Auch hier bieten die Ausschüttelungen aus ammoniakalischer Flüssigkeit nichts Charakteristisches dar.

3) *Menyanthes trifoliata* (Bitterklee, Dreiblatt). Im *Petroläther*auszuge findet man nur Spuren des Bitterstoffes, *Benzol* und noch reichlicher *Chloroform* nehmen den Bitterstoff (Menyanthin) auf, dessen Geschmack der Verdunstungsrückstand erkennen lässt. Letzterer giebt ausserdem beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure (1:10) den *Geruch des Menyanthols*. er reducirt ammoniakal. Silber- und alkal. Kupferlösung, wird durch KQJ und JJK, T., $AuCl^3$ gefällt oder doch getrübt.

In den ammoniakalischen Ausschüttelungen ist nichts Charakteristisches zu finden.

4) *Quassia. Petroläther* nimmt nur sehr geringe Spuren des *äusserst bitter schmeckenden* Quassiins auf, die durch keine sonstigen Reactionen sich von den aus reinem Bier erhaltenen Massen unterscheiden. Grössere Mengen von Quassiin werden durch Benzol u. namentlich *Chloroform* isolirt. Quassiin färbt sich mit Schwefelsäure und Zucker *blassröthlich*, wirkt schwach reducirend auf ammoniakal. Silberlösung und $AuCl^3$ (Chloroformrückstand), fällt Kaliumquecksilberjodid, Jodjodkalium, Gerbsäure und (schwach) bas. Bleiacetat.[2])

5) *Colchicumsamen.* Vergl. §. 326 ff.

6) *Kokkelskörner* (Cocculi indici). Vergl. § 406 ff.

7) *Coloquinten.* Vergl. §. 415.

Ueberall, wo in der Folge von solchen Reductionen die Rede ist, sind filtrirte wässrige Lösungen gemeint. Häufig zeigen die Verdunstungsrückstände der Ausschüttelungen z. Th. harzige, in Wasser unlösliche Bestandtheile. Letztere müssen entfernt werden, weil sie in Wasser suspendirt, auf Goldlösung wirken.

[1]) Es handelt sich hier um das Ericolin oder ihm nahestehende Substanzen, welche auch benutzt werden können, wenn etwa — bei vermuthetem Abortus — Ledum palustre in Erbrochenem etc. aufgesucht werden soll. Auch in der Sabina findet sich ein dem Ericolin ähnlicher Körper *(Pinipikrin?)*, welcher in gleicher Weise aufgesucht und erkannt werden kann. Vergl. Thal, „Unters. über d. Ericolin etc." Diss. Dorpat 1883. *Andrometoxin*, welches nach Plugge in vielen Ericaceen vorkommt und die giftigen Wirkungen des von Azaleen gesammelten Honigs (Xenophon) bedingen soll, steht dem Ericolin nahe (vergl. Ch. Ctrbl. Jg. 1892. I. p. 70 und §. 301).

[2]) Ueber Quassiin siehe auch Allen im Chem. Ctrbl. Jg. 1887. p. 1417. Quassiin soll in Chloroformlösung mit Brom gelb werden und darauf beim Schütteln mit Ammoniakliquor diesen gelb färben.

8) *Weidenrinde.* Das Salicin, welches in manchen Weidenrinden vorkommt, lässt sich durch *Petroläther*, *Benzol*, *Chloroform* nicht gut, wohl aber durch *Amylalkohol* aus sauren Auszügen gewinnen. [1])

9) *Strychnin* vergl. §. 236 ff. und *Brucin* vergl. §. 240 ff.

10) *Atropin* und 11) *Hyoscyamin* vergl. §. 274.

Auch gewisse bittere Bestandtheile des *Capsicum annuum* (vergl. §. 348), der *Daphne Mezereum*, des *Cnicus benedictus* [2]) und der *Erythraea Centaureum* lassen sich durch Ausschüttelung aus *(saurer)* Lösung durch *Benzol* und *Chloroform* gewinnen. Da aber Verfälschungen des Bieres mit ihnen wohl kaum in Praxi vorkommen dürften, so mag hier nur das Factum constatirt werden.

Nicht sicher nachzuweisen sind auf dem bezeichneten Wege die Bitterstoffe der Aloë und Gentiana, weil sie entweder schon durch bas. Bleiacetat aus der Flüssigkeit entfernt werden oder nicht in die zum Ausschütteln angewendeten Flüssigkeiten übergehen. Man modificirt das Verfahren, wenn man

12) *Aloë* nachweisen will, derart, dass man bei der Vorbereitung des Bieres nur mit *neutralem* Bleiacetat behandelt und später mit *Amylalkohol*

---

[1]) *Salicin*, sowie seine Zersetzungsproducte Saligenin und Saliretin, werden durch concentrirte Schwefelsäure intensiv roth gefärbt. Es kann durch die Rothfärbung mit SO^4H und den charakteristischen Geruch nach salicyliger Säure, den es beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure (ca. 1 : 4) und chromsaurem Kali giebt, auch mit Vanadinschwefelsäure, gegen die es sich dem Solanin ähnlich verhält, erkannt werden. Gelingt es, etwas der entstandenen salicyligen Säure abzudestilliren, so kann diese durch *neutrales* Eisenchlorid constatirt werden (Violett). Vom Veratrin unterscheidet sich Salicin durch das Verhalten gegen concentrirte Salzsäure, die beim Salicin keine solche Veränderung wie beim Veratrin veranlasst (§. 321). Mit Fröhde'schem Reagens giebt Salicin violettblaue Lösung. Mit Selenschwefelsäure und Alkoholschwefelsäure färbt es sich, dem Solanin ähnlich, roth, doch geht die Färbung mit Selenschwefelsäure schneller vorüber und bei der Alkoholschwefelsäure ist sie von einer Trübung begleitet. Lösung von Ammoniumvanadat im Schwefelsäuretrihydrat (1 : 1000) giebt mit Salicin nur hellrosa Färbung, (Unterschied von Solanin.) *Salicinerein* aus der Rinde von Sal. cinerea theilt obige React. nicht, giebt aber bei der Hydrolyse ein Product, dass durch Fe^2Cl^6 (Abwesenh. von Alkohol) violett wird. Erwärmen mit SO^4H^2 und Methylalkohol macht gelb und für kurze Zeit roth (§. 372). *Phloridzin* wird mit SO^4H^2 allmähl. roth, mit Fr. R. blau gelöst. Es wird durch Amylalkohol ausgesch. Bekanntlich vermehrt es den Zuckergehalt der Milch und erzeugt Glycosurie unter Verminderung des Blutzuckers. Im Körper scheint es z. Th. zu Phloretin zersetzt zu werden. Ueberhaupt scheinen viele Glycoside im Körper zersetzt zu werden, so dass nur nach sehr grossen Dosen ein Uebergang in den Harn erkannt wird. Grisson „Verh. d. Glycoside im Thierkörper". Diss. Rostock 1887 beobachtete das beim Amygdalin, welches nicht im Magen, wohl aber im Darm (HCy) zersetzt wurde. Salicin wird durch Speichel kaum und durch Magensaft nur bei d. Fäulniss zerlegt, Helicin ebenso. Ersteres macht den Harn reich an Sulfosäuren, nachdem es in der Niere zerlegt wurde. Arbutin wird im Magen resorbirt aber nicht zerlegt, in der Niere und Leber von Kaninchen wird es zerlegt.

[2]) Ueber die aus Cnicus benedictus durch Benzol ausgeschüttelten Bitterstoffe bemerkt Schaer (Arch. d. Pharm. Jg. 1890), dass sie durch Aether in einen darin lösl. und einen unlösl. Theil zerlegt werden. Letzterer färbt sich mit conc. HCl grün, mit SO^4H^2 und Fr. R. blutroth. Durch bas. Bleiacetat scheint dieser Bitterstoff gefällt zu werden; der in Aether lösl. durch Pb. nicht fällbare Bitterstoff giebt die Farbenreactionen, welche an Digitalin erinnern, nicht, wird aber mit SO^4H^2 und Zucker roth.

ausschüttelt. [1]) Nach Verdunstung der Amylalkoholausschüttelung muss ein Rückstand bleiben, welcher den charakteristischen Aloëgeschmack zeigt und die in §. 414 besprochenen Eigenschaften besitzt. Man achte auch auf Aloetin.

13) *Enzian.* Auch hier wird bei der Vorbereitung eine Fällung mit *neutralem* Bleiacetat vorgenommen, filtrirt und aus dem Filtrate dann mit der gerade nöthigen Menge von Schwefelsäure der Bleiüberschuss entfernt. Man verdunstet zur Syrupconsistenz, unterwirft den mit Salpetersäure angesäuerten Rückstand der Dialyse. Aus dem neutralisirten Dialysate wird nochmals durch neutrales Bleiacetat alles dadurch Fällbare niedergeschlagen, filtrirt, das Filtrat mit bas. Bleiacetat und Ammoniak versetzt und dadurch das *Enzianbitter* gefällt. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen wird der Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die filtrirte Flüssigkeit wird mit *Benzol* oder *Chloroform* ausgeschütelt. Das durch diese isolirte Enzianbitter muss sich in wässriger Lösung mit Eisenchlorid *braun* färben, aber darf durch dasselbe nicht gefällt werden. Ein Niederschlag kann erfolgen, wenn noch Reste von normalen Bierbestandtheilen vorhanden sind, deren Eisenverbindung abfiltrirt werden muss. Enzianbitter reducirt ammon. Silber- und alkal. Kupferlösung. Es wird durch Brombromkalium und Quecksilberoxydulnitrat, Goldchlorid und Phosphormolybdänsäure gefällt, durch Sublimat und Kaliumquecksilberjodid getrübt.

14) *Pikrinsäure* wird z. Th. durch basisches Bleiacetat niedergeschlagen und lässt sich auch aus der bei Anwendung obiger Methode resultirenden wässrigen Flüssigkeit nicht immer sicher mittelst Petroläther, Benzol und Chloroform ausschütteln. Die Säure verhält sich in den hier vorliegenden Lösungen gegen die zum Ausschütteln benutzten Flüssigkeiten anders wie in Lösung mit reinem Wasser. Aus dem Grunde rathe ich bei der obigen Untersuchung auf Quassiin etc. im Auge zu haben, dass sich möglicherweise nur Anzeichen für Pikrinsäure finden lassen. Als solche bezeichne ich gelbe Farbe und bitteren Geschmack des vom Bleisulfat abfiltrirten Fluidums, sowie des Rückstandes der Ausschüttelungen mit Petroläther, Benzol etc. Siehe §. 189.

Für fast alle genannten Hopfensurrogate ist es durch Versuche von mir und Meycke bewiesen, dass sie, bevor die Gährung eingeleitet wird, der Würze zugesetzt werden können, ohne dass ihre Zersetzung während der Gährung eintritt, demnach ohne dass ihre Nachweisbarkeit beeinträchtigt wird.

Drastica, Gewürze und harzige Substanzen.

§. **412. Vorkommen.** Manche dieser Substanzen werden als Medicamente benutzt und können desshalb in Objecten gerichtlich-chem. Untersuchungen sich finden, andere sind als Abortiva missbraucht, noch andere interessiren uns als Beimengungen alkoholischer Getränke, namentlich bitterer Liqueure etc. Dies gilt namentlich von der Aloe, Myrrha, dem Lärchenschwamm, den Coloquinten etc. Ich will deshalb zunächst auf die Frage, wie sie in **alkoholischen** Getränken aufgesucht werden können, eingehen.

---

[1]) Das nach diesem Verfahren bearbeitete normale Bier giebt an Amylalkohol eine Masse ab, welche durch Gerbsäure gefällt wird, ohne dass der Niederschlag durch einen Ueberschuss derselben wieder gelöst wird. Auch mit Quecksilberoxydulnitrat wird sie gefällt, während sie die übrigen Reactionen der Aloëbestandtheile nicht theilt. Ueber den Nachweis von Aloë siehe auch Bornträger in der Ztschrft. f. anal. Chem. Bd. 19, p. 165.

Um auf *Aloë*, *Myrrha*, *Jalapenharz*, *Lärchenschwamm* (Agaricum), *Coloquinten* u. dergl. zu prüfen, verdunstet Hager eine Portion derselben im Wasserbade. Der trockene Rückstand soll gepulvert, mit Wasser von den darin löslichen Stoffen befreit und dann wieder getrocknet werden. Beim Behandeln mit Aether oder Chloroform muss er dann an diese Lösungsmittel die harzigen Bestandtheile des *Lärchenschwammes*, der *Myrrha* und des *Scammonium* abgeben; diejenigen aus der Aloë, den Coloquinten, der Jalapa sind darin unlöslich.

Das Harz des *Lärchenschwammes* löst sich auch in Schwefelkohlenstoff, schwer in Benzol, wenig in wässriger Sodalösung, nicht in Petroläther. Kochende Lösung von Oxalsäure entzieht ihm nichts, das Filtrat wird durch Gerbsäure nicht verändert. Das Harzgemenge des Lärchenschwammes ist röthlich gefärbt, sehr bitter. Einer seiner Bestandtheile — die *Agaricinsäure*, bildet bei 138° schmelzende Kryst., löslich in 126 Th. Weingeist von 90 %.

Das *Myrrhenharz* (d. h. der in Alkohol lösliche Bestandtheil der Myrrha) ist in Schwefelkohlenstoff nur zur Hälfte löslich, der Rückstand löst sich in Weingeist. Das in Schwefelkohlenstoff gelöste färbt sich, wieder verdunstet, mit 20—25 procentiger Salpetersäure befeuchtet, violett. Myrrhenharz giebt an wässrige Sodalösung kaum etwas ab. Das Myrrhenharz zeigt namentlich beim schwachen Erwärmen den charakteristischen Geruch der Myrrha, es ist weniger bitter und schmeckt mehr aromatisch als das Harz aus dem Lärchenschwamme.

Scammoniumharz ist nicht bitter. Es ist identisch mit dem *Jalapin* der sog. leichten Jalapa, dementsprechend in Aether, auch in verd. Alkalilaugen lösl. Mit SO^4H^2 färbt es sich allmählig amaranthroth. Conf. §. 413.

Der in Aether und Chloroform unlösliche Theil des Rückstandes könnte den harzigen Bestandtheil der *Aloë*, *Coloquinten* und ächten *Jalape* enthalten. Eine kalte wässrige Lösung von Soda würde bei kurzer Behandlung vorzugsweise nur die der Aloë und den Coloquinten entstammenden Stoffe lösen, der nicht bitter schmeckende Bestandtheil der *(ächten) Jalape*, Convolvulin bleibt grösstentheils ungelöst. Derselbe ist in Aether und Benzol unlöslich. Chloroform löst wenig; er wird durch concentrirte Schwefelsäure roth gefärbt (siehe §. 413).

Aloeharz ist bitter; an wässrige Solution von Oxalsäure giebt es einen Theil ab, letzterer liefert mit Gerbsäure reichliches Präcipitat. Das Aloeharz giebt, mit Salpetersäure (1,4 spec. Gew.) gekocht, eine gelbrothe Lösung. Wird diese vom Säureüberschusse durch Verdunsten befreit, der Rückstand in siedendem Wasser gelöst, so entsteht beim Erwärmen mit etwas Kali und Cyankalium dunkelblutrothe Färbung, ebenso, falls mit Kali und Schwefelammonium oder Kali uud Traubenzucker erhitzt wird (siehe §. 414). — Das Aloeharz wird auch von einer wässrigen Traubenzuckerlösung aufgenommen.

Der in Alkohol lösliche Theil der **Coloquinten** ist äusserst bitter. Seine Lösung wird durch Gerbsäure gelbweiss präcipitirt. In Salpetersäure ist der aus den Coloquinten ausgezogene Stoff nur zum kleinsten Theile löslich, indem er dieselbe gelb färbt.[1]) Mit concentrirter Schwefelsäure färbt sich Colocynthin gelb, dann hochroth, mit Fröhde'schem Reagens kirschroth. (§. 225, ferner §. 415.)

In Alkohol löst sich auch das **Elaterin**, der Bitterstoff des in der Medicin benutzten Springgurkenextractes (Elaterium). Elaterin theilt mit dem Colocynthin die gelbe, allmählig ins reine Rothe übergehende Farbe, welche ihm reine Schwefelsäure ertheilt; es unterscheidet sich dadurch,

---

[1]) Pharm. Centralhalle 1865, p. 58 und Zeitschr. f. anal. Chem. Jahrg. 3, p. 482.

dass es mit Fröhde'schem Reagens nicht violett gefärbt wird (§. 225 und 415).

Der wirksame Stoff des *Guttigummi*, die **Cambogiasäure**, ist in Alkohol und Aether mit orangegelber Farbe löslich. Beim Mischen solcher Lösungen mit Wasser wird dieses gelb gefärbt. Kali und Natron verändern die Farbe der Lösungen in Blutroth, essigsaures Blei fällt mit letzteren Gemischen gelben Niederschlag von cambogiasaurem Blei.[1])

Der scharfe Stoff des **spanischen Pfeffers** (Capsicin), der ebenfalls einmal bei einer solchen Untersuchung vorkommen könnte, ist ein in Alkohol, Aether und Terpentinöl lösliches, in Wasser schwerlösliches Weichharz. (Conf. §. 348 und 411.)

Auch dieses kann aus saurer wässriger Flüssigkeit von Petroleumäther, reichlicher an Benzol und Chloroform ausgeschüttelt werden.

Ueber die Bestandtheile der **Gewürznelken** und des **Piments** war in §. 291 und 338, Anm., über das *Cascarillin* und *Absinthiin* in §. 411, über das *Piperin* §. 330 die Rede. Die beiden ersteren geben aus wässrigen Auszügen an Petroläther das vorhandene ätherische Oel ab. Dem Gewürznelkenauszuge kann dann durch Benzol, besser Amylalkohol, das in kugeligen Drusen krystallisirende *Caryophyllin* entzogen werden. Der saure Auszug des Piments giebt an Benzol, Chloroform und Amylalkohol einen amorphen Stoff ab, den Schwefelsäure allmählig kirschroth, Salpetersäure mitunter violett färbt, während der alkalisch gemachte Auszug an Petroläther ein dem Coniin ähnliches Alkaloid überlässt.

Cascarillin und **Absinthiin** gehen aus sauren wässrigen Auszügen in Benzol über.

Enthält ein *Liqueur* **Crocin**, den färbenden Stoff des *Safrans*, so kann dasselbe nach Entfernung des Alkohols aus dem wässrigen Verdunstungsrückstande durch Bleiessig gefällt werden. Der Bleiniederschlag wird in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das entstandene Schwefelblei abfiltrirt und das demselben anhaftende Crocin durch Auskochen mit Alkohol gewonnen. Die alkoholische Lösung hinterlässt es als gelbrothen Rückstand, der in Wasser und Weingeist löslich, in Aether schwerlöslich ist und der mit concentrirter Schwefelsäure indigoblau wird. Dieselbe Reaction giebt aber auch der Farbstoff des Orleans und der gelben Rüben (Daucus Carota) etc.

Sollte eine der hier genannten Substanzen isolirt worden sein, so ist es nöthig, die Identität des gefundenen Stoffes mit einer Probe der reinen Drogue durch Controleversuche darzuthun.

§ **413.** Wenn einmal mit den genannten harzigen oder glycosidischen Stoffen eine **Vergiftung** stattgefunden hätte, oder wenn zu erwarten wäre, dass sie als Medicament in Mischungen gelangt wären, die aus anderen Gründen den Gegenstand ger. chemischer Untersuchungen bilden, so könnte man auch versuchen, dieselben aus dem getrockneten und dann gepulverten Untersuchungsobjecte (Erbrochenes, Speisereste, Medicamente, Magen- und Darminhalt) durch die geeigneten Lösungsmittel auszuziehen.

Ueber **Jalapin** und **Convolvulin, Colocynthin** und **Elaterin,** sowie für den Nachweis der **Aloe** ist folgendes bekannt:

Köhler und Zwicke hatten die **Harze der echte Jalapa, der Jalapa laevis, des Scammonium und Turpeth** bearbeitet.[2]) Bei mit Convol-

---

[1]) Gummigutti gehört nach D. Ges. vom 5. Juli 1887 zu den gesundheitsschädlichen Farben.

[2]) N. Jahrb. f. Pharm. Bd. 32, p. 1 und „Die wirksamen Bestanth. der Convolvulaceen" v. G. Zwicke. Inaug.-Dissert. Halle 1869. Schon

vulin vergifteten Thieren fanden sie dasselbe im Erbrochenen, im Magen- und Darminhalte wieder. Nicht nachzuweisen war es im Harn und in der Galle. Die dabei benutzte Methode bestand im Wesentlichen in einer Extraction des getrockneten Objectes mit kochendem Alkohol. Das vom grösseren Theile des Alkohols wieder befreite Extract schied beim Zumischen von Wasser das Harz ab, das durch Behandlung mit Aether und Benzol gereinigt und durch sein Verhalten gegen conc. Schwefelsäure erkannt wurde.

Der Nachweis des **Jalapins** in künstlichen Mischungen wurde in ähnlicher Weise ausgeführt, mit dem Unterschiede, dass schliesslich das Harz in Aether gelöst, nach Verdunsten desselben in Kalilauge aufgenommen und mit Aether oder Amylalkohol ausgeschüttelt wurde. Auch hier wurde das amorph hinterbleibende Jalapin durch Schwefelsäure constatirt.

Ich hatte s. Z. gefunden [1]), dass sowohl die echte als die leichte Jalapa an schwefelsäurehaltiges Wasser etwas abgiebt, welches diesem durch Amylalkohol wieder entzogen wird und die Schwefelsäurereaction wie Convolvulin und Jalapin besitzt.

Durch Versuche Müllers [2]) wurde bestätigt, dass, wie schon Bernatzik gefunden, weder Convolvulin und Jalapin noch ihre nächsten Zersetzungsproducte soweit sie noch die Schwefelsäurereaction theilen (Convolvulinsäure etc.) im Harn nachzuweisen waren [3]). Auch in den Faeces konnte Müller sie nicht darthun. Wurden Thiere, nachdem ihnen vor einigen Stunden Convolvulin oder Jalapin per os beigebracht war, getödtet, so fand sich im Blute eine in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche Substanz, welche die Reaction des Convolvulins oder Jalapins besass (nicht Convolvulinsäure etc., möglicherweise aber, wenn nicht Convolvulin etc. selbst, Convolvulinol). Gleiches Resultat ergab die Untersuchung des Darminhaltes und im Magen handelte es sich noch sicher um Convolvulin und Jalapin selbst. Im Duodenum waren diese (durch Einfluss der Galle) schon gelöst und im Dünndarm vielleicht schon theilweise in Convolvulinsäure etc. umgewandelt; im Dickdarme scheinen vorzugsweise die beiden Substanzen resorbirt zu werden oder sehr weitgehende Zersetzungen zu erfahren, so dass hier die Reactionen fast oder ganz aufhören.

Um *Convolvulin* und *Jalapin* in Mischungen, Excreten etc. aufzusuchen, wurde diese entweder direct mit 3 Gewth. Alkohol von 96 % und etwas Schwefelsäure ausgezogen, von dem Auszug der Weingeist verdunstet, der wässrige Rückstand zunächst mit Benzol (das kein Convolvulin oder Jalapin löst) gereinigt, demselben dann

---

früher hatte Bernatzik (Wiener med. Jahrb. Jg. 1862 und 1863) Versuche gemacht, um Convolvulin und Jalapin im Thierkörper und seinen Excreten nachzuweisen. Er fand es spurweise in den Faecalmassen, aber nicht im Harn.

[1]) „Beitr. z. ger. Chem.", p. 52.

[2]) „Unters. über d. Verh. d. Convolvulins und Jalapins im Thierkörper". Diss. Dorpat 1885. Vergl. ferner Scheuber „Ueber d. Wirk. einiger Convolvulaceenharze". Diss. Dorpat 1894.

[3]) Nach Subcutananwendung findet sich Convolvulin- und Jalapinsäure im Harn wieder (Scheuber).

durch Ausschütteln mit Chloroform das Drasticum entzogen, dieses nach Verdunstung seiner Chloroformlösung wieder in absolutem Alkohol gelöst und nach Verdunstung letzterer Lösung zu den betreffenden Reactionen verwendet. Oder es wurde zunächst das Object mit Natron durchfeuchtet und nach längerer Einwirkung desselben, die Behandlung mit Schwefelsäure und Alkohol etc. wie oben vorgenommen. Bei der zweiten Modification sollte das Glycosid in die zugehörige Säure übergehen und diese isolirt werden. Durch besondere Versuche war vermittelt worden, dass Convolvulin- und Jalapinsäure sauren Wasserlösungen durch Petroläther und Benzol nicht, durch Essigäther schwer, leichter durch Chloroform entzogen werden und dass sie hierin völlig den Muttersubstanzen (Convolvulin etc.) gleichen. Zur *Erkennung* des Convolvulins und Jalapins sehen wir uns immer noch vorzugsweise auf die schon erwähnte Schwefelsäurereaction derselben angewiesen. Die mit conc. Schwefelsäure oft erst nach 1—2 Stunden beim Stehen an der Luft eintretende Rothfärbung erhielt Herr Müller fast sogleich, aber nur für kurze Zeit, wenn er, nachdem man in 5 Tropfen conc. Säure gelöst hatte, einen Tropfen Wasser oder Furfurolwasser zusetzte. (Im Spectr. nach Brasche 2 Bänder: 548—528 und 470—454. Jalapin zeigt dasselbe Spectr.) Schwefelsäure und Zucker geben zwar mit Convolvulin etc. schön rothe Färbungen, aber dieselben sind bei Untersuchung von Blut, Harn, Faeces nicht zu verwerthen, weil sie auch mit normalen Bestandtheilen dieser Objecte (Gallensäuren etc.) gelingen.

Dass sich Jalapin durch Löslichkeit in *Aether* vom Convolvulin unterscheidet, dass Convolvulin- und Jalapinsäure in Wasser löslich sind, mag hier nochmals wiederholt werden [1]).

§. **414.** Ueber den **Nachweis der Aloë** *im Thierkörper* habe ich durch Dietrich Versuche ausführen lassen [2]). In den Aloësorten, welche besonders zu therapeut. Zwecken verwendet werden (Capensis, Socotrina, Barbadoes) sind es zwei Substanzen, welche zum Nachweis gebraucht werden können. Den einen dieser habe ich bereits in §. 225 unter dem Namen *Aloëtin* eingeführt. Müssen wir auch zugeben, dass er bisher chemisch wenig untersucht, so können wir ihn doch seiner Kalireaction halber benützen, aber allerdings nur dann, wenn auch der zweite, gleich zu erwähnende Bestandtheil vorhanden ist. Dieser, das *Aloin,* kann wohl als das direct oder

---

[1]) Ueber Chemie d. Convolvulaceenharze vergl. Kromer „Stud. üb. Convolvulaceenglycoside“ Diss. Dorpat 1892, „die Harzglycoside der Scammonia- u. Turpethwurzel“, Sitz.-Ber. d. Dorpat. Naturf.-Ges. Jg. 1892 p. 19, über d. Glycosid des Convolvulus panduratus ib. p. 124, über das Harz der ächten Jalapa ib. Jg. 1893 p. 300 und Ph. Ztschr. f. Russl. Jg. 1892 und 1893. K. beweist die Identit. des Jalapins und Scammonins. Turpetin fand er in Aether lösl., ebenso Ipomoein aus Convol. panduratus.

[2]) „Das Verhalten des Aloins im Thierkörper“. Diss. Dorpat 1885. Balster „Wirk. d. Aloins“. Diss. Marburg 1890. Ueber Einfl. des Aloins auf die Niere vergl. Brandenburg Ch. Ctrbl. Jg. 1893. I. p. 895.

indirect die purgirende Wirkung der Aloë bedingende Princip angesehen werden. Uebrigens ist Aloïn eine Gruppenbezeichnung; in den verschiedenen Aloesorten ist Aloïn mit etwas abweichenden Eigenschaften vertreten [1]).

Von den *Aloinen* haben die Versuche des Herrn D. ergeben, dass sie grossentheils den Darm passiren und dass nur kleine Mengen unzersetzt im Blut aufzufinden sind. Wenig Aloin verlässt mit dem Harn den Körper, was wirklich resorbirt wird, wird grossentheils in den Darm wieder abgeschieden. *Aloetin* verhält sich im Ganzen dem Aloin ähnlich, vielleicht, dass es etwas reichlicher resorbirt und durch den Harn excernirt wird, vielleicht auch, dass erst im Körper ein Theil des Aloëtins aus Aloïn gebildet wird. Jedenfalls entsteht nach Einführung von Aloin in den Thierkörper noch ein anderes Zersetzungsproduct des Aloins, welches die Auszüge der Organe roth färbt und *nicht* in Benzol und Amylalkohol übergeht.

Schon durch Meycke (§. 411) war darauf aufmerksam gemacht worden, dass Aloin sich am besten durch Amylalkohol aus sauren wässrigen Lösungen ausschütteln lasse. Desgl. war schon früher ermittelt worden, dass Aloëtin bereits durch Benzol solchen Lösungen entzogen wird. Die *Bearbeitung von Organen und Mischungen* besteht demnach in einer Extraction mit Alkohol unter Zusatz von etwas Schwefelsäure, dann Destillation des Alkohols, Reinigung des wässrigen Destillationsrückstandes durch Ausschütteln mit Petroläther, Extraction des Aloetins aus der wässrigen Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Benzol, dann des Aloïns durch gleiche Behandlung mit Amylalkohol (Essigäther ist weniger zu empfehlen). Harn kann direct den Ausschüttelungen unterworfen werden.

Das *Aloëtin* hinterbleibt aus Benzollösung beim Verdunsten meistens krystallinisch; es wird ebenso durch Ammoniak roth gefärbt, wie durch Kalilauge. Man beobachtet die Rothfärbung, auch wenn man direct die Benzolausschüttelung mit verd. Ammoniaklösung agitirt.

Aloin (Barbadoes und Curaçao) wird beim Verdunsten seiner Amylalkohollösung amorph erhalten. Der Rückstand färbt sich mit Vanadinschwefelsäure dunkelbraungrün, mit Alkoholschwefelsäure beim Erwärmen hellgrün, mit Kali- oder Natronlauge braun. In einem Tropfen Wasser gelöst, wird er mit salpetersaurem Quecksilberoxydul röthlich (0,001 Grm.), durch T. und BBK getrübt und von einem Ueberschuss des letzteren Reagens rothviolett gefärbt; mit $AuCl^3$ färbt die Lösung sich himbeerroth und später erfolgt violette Abscheidung von Gold (0,00006 Grm.). Die in diesen Mischungen beobachteten Spectra bieten nicht viel Charakteristisches.

Löst man Aloin in rauchender Salpetersäure und verdampft auf dem Wasserbade, so giebt der wieder in Alkohol aufgenommene

---

[1]) Vergl. Kondracki, „Beitr. zur Kenntniss der Aloë“. Diss. Dorpat 1874, Treumann, „Beitr. zur Kenntniss der Aloë“. Diss. Dorpat 1880 und meine „Pflanzenanalyse“. Groenewold Arch. f. Pharm. Jg. 1890 p. 115 ff.

rothe Rückstand mit alkoholischer Cyankaliumlösung violettrothe in rosa übergehende Färbung (0,00006 Grm.). Diese Reaction gelingt auch mit Socotora-, Port Natal- und Cap-Aloin. Die mit $AuCl^3$ ist beim Socotora- und Capaloin schwächer, die Trübung mit BBK tritt bei Port-Natal-Aloë nicht ein [1]).

§. **415.** Köhler hat auch das **Elaterin** einer Bearbeitung unterworfen [2]) und glaubt dasselbe im Erbrochenen und im Harne von damit vergifteten Thieren dargethan zu haben. Elaterinvergiftung beim Menschen hat Craig im Americ. Journ. of Pharm., Jg. 1868, p. 373, beschrieben.

Ueber Vergiftung mit **Colocynthin** berichtet Tidy [3]). Wenn er versuchte, im Darminhalte der verstorbenen Person Colocynthin aufzufinden, so gelang das nicht. Auch bei Hunden konnte er nur dann noch das Gift im Darmtractus darthun, wenn der Tod schnell eingetreten war. Dagegen konnte Johannson [4]) 4—10 Stunden nach Einführung des *Colocynthins* bei Katzen dasselbe noch deutlich im Magen, den verschiedenen Theilen des Darmes, der Leber und Galle nachweisen. Ein anderer Theil war in *Colocyntheïn* übergegangen und so in diesen Organen, auch im Blute und Harn (hier schon nach 1—2 Stunden), spurweise auch in Niere, Milz, Lunge, im Uterus und den Embryonen nachzuweisen. In den Darm-Defaecationen zeigten sich Colocynthin und Colocyntheïn gleichfalls bald, im Harn blieben sie mitunter mehrere Tage nachweisbar. Nach Subcutananwendung fanden sich in Harn und Faeces Colocynthin und Colocyntheïn und auch in Galle, Leber, Blut, Dickdarm liessen sie sich nachweisen. Da auch nach Unterbindung des Pylorus das vom Magen aus resorbirte Colocynthin in diesen Organen als Colocyntheïn nachweisbar war, so ist eine Abscheidung durch die Galle oder Darmschleimhaut anzunehmen. *Colocyntheïn* scheint energischer zu wirken wie Colocynthin.

Bei der Fäulniss scheint Colocynthin leicht in Colocyntheïn umgewandelt zu werden, als solches aber einige Wochen der Zersetzung Widerstand zu leisten.

Bei Behandlung nach §. 225 wird *Colocynthin* der sauren Lösung nicht durch Petroläther, schwer durch Benzol, leicht durch *Chloroform* und *Essigäther* entzogen. *Colocyntheïn* geht leichter in Benzol über.

Von **Reactionen** des Colocynthin und Colocyntheïns wurde

---

[1]) Im Uebrigen ist die wenig wirksame *Natal*aloë diejenige, welche die besten Farbenreact. giebt. Sie löst sich in SO^4H^2 gelb; diese Misch. wird mit NHO^3 oder Vanadinschwefels. dunkelgrün, durch mehr blau und violett. Aehnlich wirkt $K^2Cr^2O^7$, das aber auch andere Aloine grün und violett färbt (Spectra conf. Brasche).

[2]) N. Rep. f. Pharm. Bd. 18, p. 577 u. 602.

[3]) The Lancet. Jahrg. 1868, I, Nr. 5.

[4]) „Forens. chem. Untersuch. über das Colocynthin und Elaterin". Diss. Dorpat 1884. Dragendorff Pharm. Ztschr. f. Russl. Jg. 1884.

1) die allmählig eintretende Rothfärbung mit conc. Schwefelsäure, die bei beiden die gleiche ist, benutzt ($^1/_{20}$ Milligr.).

2) Mit Fröhde's Reagens färbt sich Colocynthin bräunlich, dann carminroth ($^1/_{40}$ Milligr.), Colocynthin theilt die React. nicht; es färbt sich mit Fr. R. anfangs nicht, dann schmutzigroth.

3) Vanadinschwefelsäure löst Colocynthin blutroth, blauviolett werdend ($^1/_{40}$ Milligr.); mit kleinen Mengen Colocyntheïn wird sie vorübergehend blau, mit grösseren roth. Dass Colocynthin durch Gerbsäure und Bleiessig aus Wasserlösung gefällt wird, wird man in der Praxis selten verwenden können, weil auch aus Leichentheilen, die es nicht enthalten, meistens ein Körper isolirt wird, welcher diese Reaction theilt.

Spectroskopisch verwerthbar ist namentlich die Reaction des Colocynthins gegen Fr. R. Man sieht anfangs ein Band von 520—505 μ, später von 596—509 μ über das ganze Grün. Bei der Reaction mit Vanadinschwefelsäure sieht man ausser ersterem Band noch eine Verdunkelung von 590—556 und auch hier später von 596—509.

Colocynthein ist krystallinisch, schwer löslich in Wasser, Colocynthin amorph, leicht löslich.

Elaterin glaubte Köhler zwar im Magen- und Darminhalte, desgl. in Galle und im Harn von Katzen und Kaninchen nach der Einführung per os nachgewiesen zu haben. Was er aber über die Art der Untersuchung sagt, erregt Bedenken, da der von ihm angewandte Petroläther Elaterin nicht aufnimmt. Johannson fand 8—10 Stunden nach der Einführung im Magen von Katzen noch etwas Elaterin; mehr im Dünndarm und namentlich im Dickdarm und den Faeces. Im Harn konnte es ebensowenig wie in Blut, Leber, Galle und den übrigen Organen nachgewiesen werden und es ist wahrscheinlich, dass es fast unresorbirt durch den Darm geht.

Zur *Isolirung* eignet sich das beim Colocynthin angegebene Verfahren, bei welchem E. schon durch *Benzol*, ebenso durch Chloroform und Essigäther gewonnen werden kann.

Reactionen des Elaterins:

1) Schwefelsäure löst anfangs gelblich, allmählig intensiv roth werdend. (Im Spectr. anfangs Absorpt. bis 438, später schwaches Band von 580—548 μ).

2) Fröhde's Reagens löst nur mit bräunlicher Farbe.

3) Vanadinschwefelsäure färbt vorübergehend dunkelblau ($^1/_{40}$ Milligr.), dann bräunlich, zuletzt blauviolett (schwaches Band von 596—548 μ).

4) Dass beim Eindampfen einer Lösung von E. in conc. Salzsäure ein Rückstand bleibt, welcher durch conc. Schwefelsäure roth wird ($^1/_4$ Milligr.), hat Köhler gezeigt. Die Reaction hat keinen Vorzug vor der mit reiner Schwefelsäure allein.

5) Befeuchtet man E. mit wenig Carbolsäure und giebt dann reine Schwefelsäure hinzu, so sieht man fast momentan schön kirschrothe Färbung. Die Reaction ist nur werthvoll, wenn man die Rothfärbung sehr intensiv und gleich beobachtet. Käufl. Carbol-

säure giebt mitunter bei Abwesenheit von Elaterin allmählig blassrothe Färbung mit Schwefelsäure.

Bryonin[1]), ein Bestandtheil der Bryoniawurzeln (Bryonia alba und nigra), kann ebenso wie Elaterin isolirt werden. Es löst sich in conc. Schwefelsäure orangegelb, dann roth, erwärmt violett, in Fröhde's und Erdmanns Reag., Selenschwefelsäure mit schmutzig kirschrother, in Vanadinschwefelsäure mit dunkelrother oder blauvioletter Farbe. Im Spectr. Abs. von 580—516.

Gifte aus der Klasse der schweren Metalle.

Allgemeines.

§. **416. Giftige Metalle.** Die in diesem Abschnitt zu besprechenden Gifte sind vorzugsweise Verbindungen der Elemente Arsen, Antimon, Zinn, Gold, Quecksilber, Kupfer, Blei, Silber, Wismuth, Kadmium, Zink und Chrom. Ihre Wirkungsweise auf den thierischen Organismus ist in vielen Fällen von den in ihnen vorhandenen metallischen Grundlagen abhängig, so dass die meisten Verbindungen ein und desselben Metalles in analoger Weise wirken und höchstens quantitative Unterschiede darbieten. Die Intensität der Wirkung solcher Verbindungen desselben Metalles steht in manchen Fällen im geraden Verhältnisse zu ihrer Löslichkeit in Wasser und den Flüssigkeiten, denen sie im Körper begegnen. Allerdings kommt daneben auch noch die Verbindungsform in Betracht. Mitunter combinirt sich in hierher gehörigen Fällen die Wirkung des Metalles mit derjenigen sonst noch in der Verbindung vorhandener Bestandtheile. Viele Metalle besitzen eine besondere Verwandtschaft zu den Albuminaten, und mitunter ist in solchen Fällen die Entstehung schwer löslicher Albuminatverbindungen nachweisbar. Die directen (corrodirenden und irritirenden) Wirkungen finden theilweise in der angedeuteten Ursache ihre Erklärung. Es soll damit aber nicht gesagt sein, dass bei solchen Giften nicht auch noch eine Wirkung vom Blute aus, in welches sie theilweise schnell (Arsen) übergehen, anzunehmen sei.

Ein nicht unbeträchtlicher Theil hierher gehöriger Gifte zeichnet sich durch seine brechenerregende Wirkung aus (Antimon, Kupfer, Zink, bedingungsweise auch Arsen).

Sollen diese Gifte im Cadaver eines erst mehrere Tage nach Genuss derselben Verstorbenen aufgesucht werden, so darf nicht allein der Tractus intestinalis zur Untersuchung herangezogen werden. Bei einer langsam verlaufenden Arsen- oder Quecksilbervergiftung könnte der Fall eintreten, dass aus Magen und Darm kaum eine Spur des Giftes zu gewinnen wäre. Durch besonderes Vermögen,

---

[1]) Nach Masson ist Bryonin in Wasser und Alkohol lösl., in Aether und Chlorof. schwerlösl., rechtsdrehend, fällbar durch Tannin und ammon. Bleiacetatlös. Ch. Centrlbl. Jg. 1893, I, p. 845.

einzelne Metallgifte (Blei, Kupfer) in sich aufzunehmen und dieselben zurückzuhalten, zeichnen sich die Leber und die Milz aus, die neben dem Blute desshalb besondere Beachtung verdienen. Endlich wären auch während der Krankheit gelassener Harn und die Faeces zu untersuchen. Manche hierher gehörigen Gifte werden vorzugsweise per anum aus dem Körper fortgeschafft.

§. **417. Unters.** Alle diese Gifte zeichnen sich dadurch aus, dass ihre Reactionen mehr oder weniger undeutlich sind oder auch wohl gänzlich ausbleiben, so lange sie mit organischen Stoffen gemengt vorliegen. Es muss deshalb — hie und da mit Ausnahme des Harns — die auf diese Gifte zu untersuchende Substanz voraufgehend einer Bearbeitung unterworfen werden, durch welche die organischen Stoffe möglichst unschädlich gemacht werden. Diese Bearbeitung ist je nach den verschiedenen Giften, die man aufsuchen will, eine verschiedene; indessen können doch Gemenge mancher solcher Gifte nach ein und demselben Verfahren soweit gebracht werden, dass die für sie wichtigen Reactionen anzustellen sind. Da, wie gesagt, die Wirkung eines der hierher gehörigen Gifte besonders von dem in ihm vorhandenen Metalle abhängig ist und da nur selten das Gift als solches isolirt werden kann, so hat sich die chemische Untersuchung zuförderst darauf zu concentriren, das betreffende Element aufzusuchen. Demnächst ist erst der Versuch zu machen, die Verbindungsform, in der es vorliegt oder angewendet worden, darzuthun. Gelingt letzteres nicht, so muss wenigstens erstrebt werden, darüber ein Urtheil zu gewinnen, ob das Element in löslicher oder unlöslicher Verbindung zur Anwendung gekommen (§. 15. 6).

§. **418. Zerstörung der organischen Beimengungen.** Um die organischen Beimengungen zu zerstören, sind zahlreiche Methoden aufgestellt worden, von denen ich nur die wichtigeren hier vorführen will.

I. Methode von Fresenius und Babo. [1]) Dieselbe kommt im Wesentlichen darauf hinaus, die organischen Stoffe mittelst Chlor zu zerstören, welches letztere man sich in der Flüssigkeit selbst durch Zusammenwirken von Salzsäure und chlorsaurem Kali bilden lässt.

Die für die Untersuchung auf metallische Gifte bestimmte Substanz wird zerkleinert [2]), mit Salzsäure versetzt, so dass diese etwa der vorhandenen (trocken gedachten) Substanz an Gewicht gleich

---

[1]) Auf Grundlage eines bereits 1838 von Duflos und von Millon aufgestellten Princips in der vorliegenden Form 1844 mitgetheilt. (Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 49, p. 308). Vergl. auch Fresenius, „Anl. zur qualitat. chemischen Analyse". — Otto, „Anleitung zur Ausmittl. d. Gifte", Braunschweig. — Husemann's „Handbuch der Toxicologie", Berlin. Reimer 1882, p. 211 und Duflos, „Chem. Apothekerbuch" (gr. u. kl. Ausgabe). Breslau — Hirt.

[2]) Ich rathe etwa vorhandene pflanzliche Substanzen von derberer Beschaffenheit (Kartoffeln etc.) möglichst zu zerkleinern.

kommt. Eventuell ist so lange destillirtes Wasser zuzusetzen, bis die Mischung dünnflüssig ist; hiezu lässt sich die bei früher angestellten Schlemmversuchen erhaltene Flüssigkeit benutzen (§. 15). Ebenso kann man auch die wässrigen Rückstände der Ausschüttelversuche hiebei verwenden. Das Gemisch soll in einen Glaskolben, der nur etwa halb gefüllt wird, gebracht, und unter allmähligem Zusatz kleiner Portionen chlorsauren Kalis im Wasserbade erhitzt werden. Ich setze gleich der kalten Flüssigkeit auf je 360 Grm. 6—8 Grm. des Salzes zu, da das Chlor bei dem allmählig erfolgenden Warmwerden der Mischung ganz besonders energisch zerstörend wirkt. Später bringe ich von Zeit zu Zeit etwa 0,5—1 Grm. hinzu, sobald ein Dunkelwerden der Flüssigkeit anzeigt, dass alles Salz verbraucht und noch weiterer Zusatz desselben nöthig ist. Möglicherweise muss man später auch noch etwas Salzsäure zufügen; im Ganzen ist aber zu empfehlen, den Zusatz dieser und den von chlorsaurem Kali auf das Minimum zu beschränken. Jetzt, wo man Chlorsäure bequem sich verschaffen kann, sollte man, wo man eine Anhäufung von KCl in der zerstörten Flüssigkeit vermeiden will, stets entsprechend den Vorschlägen von Sonnenschein und Jesserich anstatt $KClO^3$ diese Säure zur Oxydation verwenden. Beim Einbringen von neuen Portionen des letzteren muss man vorsichtig sein, dass nicht ein zu heftiges Aufschäumen stattfindet. Alkohol, Zucker, Stärkemehl und andere org. Subst. disponieren die Flüssigkeit in auffälliger Weise zum Aufschäumen. Namentlich ist das stossweise, mitunter von Explosionen begleitete, Aufschäumen alkoholhaltiger Flüssigkeiten so unleidlich, dass ich aus diesen — natürlich mit Beobachtung der nöthigen Vorsichtsmassregeln — vor der Behandlung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure den Weingeist abdestillire. Ist Antimon oder Zinn zu erwarten, so wählt man zum Erwärmen eine tubulirte Retorte mit Vorlage. Spuren von Antimon- und Zinnchlorid, die sich selbst beim Erhitzen im Wasserbade verflüchtigen, werden in der Vorlage condensirt und können später wieder zugemischt werden.

Abreu[1]) lässt zunächst mehrere Stunden mit Salzsäure allein nahe bei 100° C. digeriren und setzt erst später, nachdem er mehrere Minuten im Sieden erhalten, das chlorsaure Kali zu. Dadurch tritt eine beträchtliche Menge der vorhandenen Substanzen in Lösung, in der das Chlor energischer auf sie einwirken kann. Man darf aber diese Modification nur in einer mit Vorlage versehenen Retorte vornehmen, damit das sich etwa ver-

---

[1]) Vergl. Gaultier de Claubry, „Traité de toxicologie", p. 56, auch Husemann's „Handb. d. Toxic.", p. 311. Baumert (Arch. d. Pharm. Jg. 1887. H. 10) zerstört in einer den Hals schräg aufrichtenden Retorte, deren Schnabel mit einem Glasrohr versehen ist, welches in einem Reagensglase mit Wasser mündet. Das Kaliumchlorat führt er gelöst ein, indem er es aus einem durch den Tubus geführten Hahntrichter in die Retorte langsam tropfenweise fallen lässt. Ich glaube, dass in manchen Fällen dies langsame Einführen von $KClO^3$ oder $HClO^3$ zweckmässig ist. Siehe auch Repert. f. anal. Chem. Jg. 1882 p. 379. Garnier führt die Zerstörung in einem Ogier'schen Apparate aus, indem er durch die mit $KClO^3$ versetzte Lösung Chlorwasserstoffgas (aus NaCl und reiner H^2SO^4) leitet.

flüchtigende Arsenchlorid nicht verloren wird. Jedenfalls hat man in dem Momente, wo chlorsaures Kali zugesetzt wird, oft heftiges Aufschäumen zu erwarten.

Die Zerstörung kann als beendet angesehen werden, wenn nach dem Zusatz der letzten Portion chlorsauren Kalis oder der Salzsäure die weingelb gewordene Flüssigkeit etwa eine viertel bis halbe Stunde lang erhitzt werden konnte, ohne in auffälliger Weise dunkler zu werden. Man leitet durch die warme Flüssigkeit einen Strom gewaschener Kohlensäure oder athmosphärischer Luft, um den Rest freien Chlors. zu verdrängen. Später filtrirt man die noch heisse Flüssigkeit und wäscht mit heissem destillirtem Wasser den Filterrückstand aus. Sollte die Flüssigkeit während der voraufgehenden Behandlung viel Wasser abgedunstet haben, so muss sie vor der Filtration durch Zusatz von warmem Wasser aufs Neue etwa auf ihr voriges Volum gebracht werden. Der Filterrückstand wird vorläufig aufbewahrt.

Die Flüssigkeit wird so nicht von allen organischen Stoffen völlig befreit, aber für die bei Weitem grösste Anzahl der Fälle genügt die Zersetzung. Als wichtigere organische Substanzen, welche nicht oder nur mit grösster Schwierigkeit nach der erwähnten Methode zerstört werden können, nenne ich den Zellstoff und Fette. Die Reste beider lassen sich durch Filtration von der Flüssigkeit trennen. Wenn es wohl kaum jemals zum Schaden gereichen dürfte, dass ersterer Stoff nicht völlig zerstört wurde, so können die fettartigen Stoffe hie und da schon insofern von Nachtheil sein, als sie ein befriedigendes Auswaschen des Filterrückstandes unmöglich machen. Sie können aber auch einen Antheil des Metallgiftes in sich zurückhalten; indessen ist die Menge des in Lösung gehenden gegen den hier bleibenden geringen Rückhalt so bedeutend, dass er wohl selten in Betracht kommen kann. Es kann aber auch dieses kleine Quantum, wie später gezeigt werden soll, noch nachweisbar gemacht werden. (Vergl. Meth. XI.) Auch das muss berücksichtigt werden, dass bei der Zersetzung Bernsteinsäure, Oxalsäure und andere Producte sich bilden können, die z. B. beim Nachweis von Zink Fehler veranlassen. Harn empfiehlt Reichardt gar nicht zu zerstören, sondern direct mit Schwefelwasserstoff etc. zu untersuchen.

Als metallische Gifte, die bei Beobachtung dieser Methode in nachweisbarer Form ins Filtrat übergehen werden, nenne ich:

a. *Arsen.* Dasselbe wird sich bei richtiger Befolgung der Methode als *Arsensäure* vorfinden. Die Besorgnisse, dass Chlorarsen verflüchtigt und der Beobachtung entzogen werden könne, sind durch Schacht[1]) und später Fresenius[2]) genügend widerlegt worden.

b. *Antimon.* Selbst beim Erhitzen im Wasserbade können Spuren $SbCl^3$ durch Verflüchtigung verloren gehen, wenn man nicht in tubulirter

---

[1]) Arch. für Pharm. Bd. 76, p. 139.

[2]) Vergl. Zeitschr. f. anal. Chem. Jahrg. I, p. 447. — 10 Grm. arsensaures Natron wurden mit 100 cc. Salzsäure von 1,12 sp. Gew. u. 200 cc. Wasser in einer tubulirten Retorte erhitzt. Die ersten 40 cc. Destillat zeigten keine Spur Arsen, die folgenden 53 cc. ebenso wenig, die folgenden 41 cc. zeigten eine Spur und erst die letzten 57 cc. des Destillates enthielten etwas mehr Arsen. Es geht hieraus hervor, dass, wenn man nur nicht zu concentrirte Salzsäure anwendet, und namentlich, wenn von Zeit zu Zeit das verdunstete Wasser ersetzt wird, kein Verlust an Arsen zu befürchten ist.

Retorte zerstört. Weiter ist es von Vortheil, wenn heiss filtrirt wird. Sollte man vorher verdünnen müssen, so muss dies mit heissem Wasser geschehen, und es ist sorgfältig darauf Rücksicht zu nehmen, dass nicht in Folge einer solchen Verdünnung eine Trübung (etwa von basischem Chlorid — Algarothpulver) eintrete.

c. *Zinn.* Es gilt hier im Allgemeinen das vom Antimon Gesagte.

d. *Gold* ist als *Chlorid* in der Flüssigkeit anzunehmen.

e. *Quecksilber.* Dasselbe muss als *Quecksilberchlorid* vorhanden sein. Eine Befürchtung, wie *Schneider* [1]) sie geäussert, dass ein Theil des Quecksilbers nur zu Chlorür werde, kann ich nicht theilen. — Allenfalls könnte Zinnober sich dem Gelöstwerden ganz oder theilweise entziehen, indessen weiss ich kaum, ob bei der grossen Indifferenz dieses Stoffes, der zufolge wir ihn wohl kaum zu den Giften rechnen dürfen, das ein Nachtheil wäre. Gefälltes schwarzes Schwefelquecksilber ist unter vorliegenden Bedingungen löslich.

f. *Blei.* Dieses ist, wenn heiss filtrirt worden, wohl in der Mehrzahl der Fälle als *Bleichlorid* fast vollständig in Lösung übergegangen. Beim Erkalten der heiss bereiteten Lösung in Salzsäure scheidet sich ein Theil des Chlorbleies krystallinisch ab.

g. *Kupfer* ist in der Flüssigkeit als Chlorid.

h. *Wismuth.* Es ist auch hier daran zu erinnern, dass Wismuthchlorid beim Verdünnen seiner sauren Lösungen leicht ein Präcipitat aus basischem Salz giebt (weisser amorpher oder sehr fein krystallinischer Niederschlag).

i. *Kadmium*, *Zink*, *Nickel*, *Kobalt*, *Eisen*, *Mangan* und *Chrom* werden als Chloride angenommen werden müssen.

Grösstentheils auf dem Filter ungelöst zurückbleiben wird:

k. *Silber.* Dieser Filterrückstand kann, wie §. 484 angezeigt werden soll, in Untersuchung gezogen werden. *Thallium* würde sich dem Silber ähnlich verhalten.

Siehe weiter §. 419.

II. Methode von Schneider [2]) ist der vorigen ähnlich, nur dass die Salzsäure durch Salpetersäure ersetzt wird. Ein Nachtheil, den die Methode der vorigen gegenüber zeigt, ist der, dass die Reaction eine sehr heftige werden kann. Ferner wird es schwierig, den Ueberschuss der Salpetersäure zu entfernen, und diese bedingt bei der späteren Behandlung mit H^2S die Abscheidung einer grossen Menge Schwefel. Die Meth. will einem vermeintlichem Verluste an Chlorarsen vorbeugen, der sich auch anderweitig vermeiden lässt.

Die unter I. für die verschiedenen Metalle und ihre Verbindungen aufgestellten Gesichtspunkte gelten im Allgemeinen auch hier.

III. Methode von Wöhler [3]). Die zu untersuchende Substanz soll mit möglichst wenig Kalilauge gekocht werden, bis eine homogene Flüssigkeit entstanden, die man mit Salzsäure etwas übersättigt und in die man so viel Chlor einleitet, dass, wenn die Flüssigkeit 24 Stunden in einem

[1]) „Die gerichtliche Chemie“ — Wien, Braumüller — 1852, p. 18.

[2]) „Die gerichtliche Chemie“, p. 17.

[3]) Wöhler und Siebold, „Das forensisch chemische Verfahren bei Arsenikvergiftungen“, besonderer Abdruck aus Siebold's Lehrbuch d. gerichtl. Medicin. Berlin — Enslin 1847. — Diese Methode schliesst sich an andere, früher von Jacquelin, ferner von Devergie, Wackenroder, Gmelin, Liebig, auch von Orfila gegebene Vorschriften, bei denen nur die Vorbereitung mit Kali durch eine solche mit Salzsäure, Königswasser u. dergl. ersetzt ist, an. Vergl. auch Bunsen in den Annal. d. Chem. und Pharm. B. 192, p. 305 (1878).

verdeckten Gefässe gestanden, sie noch deutlichen Geruch nach Chlor besitzt. Sollte Arsen, Antimon, Zinn in Form von Sulfureten vorhanden sein, so könnte die Methode von Nutzen sein, namentlich wenn man Cl durch Br ersetzt. Wird die Methode angewendet, so muss der Ueberschuss von Cl (Br) vor der weiter unten zu besprechenden Behandlung mit H^2S entfernt werden.

IV. Methode von Otto[1]), ursprünglich im Hinblick auf Arsen aufgestellt. Digeriren mit durch Salzsäure stark sauer gemachtem Wasser, zuletzt nahe dem Siedepunkte, bis die Flüssigkeit sich filtriren lässt. Für den Fall, dass dies nicht zu erreichen, Einleiten von Chlor. Abgesehen davon, dass die organischen Stoffe bei blosser Behandlung mit Salzsäure weit weniger vollständig zerstört werden, wie nach Methode I., ist auch zu befürchten, Arsen in Form von Chlorarsen zu verlieren Ferner werden die in Salzsäure schwer löslichen Metallverbindungen (Chloride von Blei und Silber, Quecksilberchlorür, Arsensulfid etc.) nicht oder nicht vollständig in Lösung gehen, und viel mehr mit organischen Substanzen verunreinigt auf dem Filter zurückbleiben als in I. Diese Thatsachen sind von Fresenius und Babo[2]) vorgeführt und von Otto vollkommen anerkannt.

V. Modificationen *des vorigen Verfahrens, von Drunty*[3]) *angeregt, von Brandes*[4]) *empfohlen und* **von Duflos und Hirsch**[5]) *in die vorliegende Fassung gebracht.* Die zu zerstörenden Stoffe sollen in eine tubulirte Retorte gefüllt, mit ebensoviel Salzsäure von 1,08 sp. Gew. übergossen werden, als feste Stoffe vorhanden. Nun soll eine Vorlage mit etwa 30 Grm. Wasser angelegt, die Retorte im Chlorcalciumbade erhitzt werden, bis der grösste Theil der Flüssigkeit überdestillirt ist. Der Rückstand in der Retorte wird mit dem doppelten Gewichte Weingeist (von 80 % Tr.) verdünnt, colirt, mit Weingeist ausgesüsst, die vereinigten Flüssigkeiten werden filtrirt, der Weingeist vom Filtrate abdestillirt, was in der Retorte bleibt, dem erst erhaltenen Destillate zugemengt und weiter untersucht. Auch diese Modification nimmt besonders Rücksicht auf Arsen, dessen Verlust durch Verflüchtigung als Chlorarsen sie vorbeugt. Hier ist noch weniger, als bei der vorigen Meth. zu erwarten, dass Blei (Wismuth, Zinn, Antimon u. a.) in die zur Untersuchung gelangende Flüssigkeit übergehen. Auch wird bei Benutzung derselben Schwefelarsen ungelöst bleiben.

VI. Methode von Graham zerstört mit Salpetersäure und fällt die organischen Beimengsel mit salpetersaurem Silber. Abgesehen von dem bedeutenden Aufwand an letzterem Reagens, den sie verlangt, gestattet sie nicht, auch das Silber zu berücksichtigen. (Zinn, ein Theil des Antimons, Schwefelarsen u. a. Stoffe werden nicht oder nur dann in Lösung gehen, wenn man sehr starke Säuren anwendet).

VII. Methode von Schneider[6]) **und Fyfe**[7]) berücksichtigt besonders das Arsen, welches sie bestrebt ist, als Chlorarsen durch Destillation zu gewinnen. In eine tubulirte Retorte oder eine langhalsige Kochflasche, welche man im Winkel von 45° neigt und mit einem Liebig'schen Kühler verbindet, wird die zu untersuchende Substanz mit einer bedeutenden Menge Kochsalz (Schneider nimmt geschmolzenes Kochsalz oder Steinsalz in Stücken) eingetragen, und unter allmähligem Zusatz von Schwefelsäure

---

[1]) „Ausmittelung der Gifte".
[2]) A. a. O.
[3]) Ich kenne diese Arbeit leider nur aus den Excerpten, die Duflos-Hirsch u. A. aus derselben geben.
[4]) Archiv f. Pharm., Bd. 48, p. 206.
[5]) „Das Arsen, seine Erkennung" etc. Breslau. — Hirt. — 1842.
[6]) Jahrb. d. Chem. 1851, p. 630.
[7]) Journ. f. pr. Chem., Bd. 55, p. 103.

der Destillation unterworfen. Andere giftige Metalle ausser Arsen (Antimon, Zinn) müssen wenigstens theilweise unverflüchtigt zurückbleiben. Die nicht unbeträchtlichen Mengen von saurem, schwefelsaurem Natron, die ihnen beigemengt sind, werden ihrer Abscheidung aus dem Destillationsrückstande nicht günstig sein[1]). Liebig[2]) destillirt mit conc. Salzsäure, ebenso Ludwig[3]). Bei dieser Modification des Verfahrens ist allerdings dem letzterwähnten Uebelstande abgeholfen. Desgleichen bei der Methode Sonnenschein's[4]), welche die Salzsäure als Gas einleitet und das mit dieser abdestillirende Chlorarsen theils in einer kaltgehaltenen Vorlage, theils in einem mit Wasser gefüllten Cylinder auffängt. Kaiser fängt das Chlorarsen in einer Kochflasche und davor angebrachtem grösseren Will-Varentrapp'schen Kugelapparate auf, von denen der letztere zum Theil mit Wasser gefüllt ist, während erstere nur einige Decigrm. chlorsauren Kalis enthält. Die Destillation geschieht aus einem Kochkolben mit soviel Schwefelsäure, dass auf 1 Th. Wasser im Objecte 3 Th. conc. Säure kommen. Mit dieser lässt K. 12 Stunden kalt stehen und bringt dann Kochsalz in ca. 1 Ctmr. grossen Stücken hinzu, so dass der Boden des Kolbens damit bedeckt ist. Die vorgelegte Wassermenge muss doppelt so gross wie die Menge verwendeten Kochsalzes sein. Durch quantitative Versuche hat er sich überzeugt, dass, wenn alle Salzsäure ausgetrieben, mit dieser auch die Gesammtmenge des Arsens in die Vorlagen geführt wird und dass sie sich hier als Arsensäure findet[5]). Wenn man Arsen suchen will, so ist diese Methode sehr zu empfehlen. Um sie auch für solche Fälle nutzbar zu machen, *wo andere Metalle vorhanden sind*, nimmt Fischer[6]) das Erwärmen unter Zusatz von Salzsäure und Eisenchlorür, welches bereits früher von Hager für den Nachweis von Arsen empfohlen wurde, vor. Auf ca. 150 cc. der salzsäurehaltigen Flüssigkeit wird 10—20 cc. kaltgesättigter Eisenchlorürlösung gegeben und so destillirt, dass in der Minute 2—3 cc. übergehen. Sind nur noch 30—35 cc. Rückstand in der Kochflasche, so wird, wenn nöthig, wiederum mit 100 cc. 20%iger Salzsäure versetzt und die Destillation wiederholt. 0,01 Grm. Arsen sollen schon mit einer Destillation verflüchtigt werden; ist mehr zu erwarten, so muss die Destillation ein- oder mehrmals repetirt werden. Fischer behauptet, dass *sämmtliche* durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbare Metalle bis auf kleine Mengen von Antimon und Zinn unverflüchtigt bleiben, während Arsen vollständig in das Destillat geht. Durch erneuerte Destillation der erst übergegangenen Hälfte des ersten Destillates mit 3—5 cc. Eisenchlorürlösung unter späterem Nachgiessen der zuletzt erhaltenen Hälfte kann das Arsen völlig von den zuerst mit verflüchtigten Spuren von Antimon und Zinn getrennt werden. Wichtig ist, dass auch das in Form von Arsensäure vorhandene Arsen nach der Hager-Fischer'schen Modification dieser Methode als Chlorarsen verflüchtigt wird. Auch Beckurts (siehe später) empfiehlt diese Modification des Liebig-Ludwig'schen Verfahrens als sehr zweckmässig.

VIII. Methode von Danger und Flandin. Die Zerstörung wird durch

---

[1]) Schwefelarsen kann bei dieser Gelegenheit zwar vorübergehend zu Chlorid werden, man beobachtet aber mitunter schon im Retortenhalse eine Rückverwandlung in das Sulfuret. (Vergl. Buchner im N. Repert. f. Pharm., Bd. 17, p. 21.) Aehnliches geschieht auch beim Schwefelantimon. Bei der Modification Kaiser's dürfte dies nicht vorkommen.

[2]) Chem. Centralbl. Jg. 1857, No. 20, p. 305.

[3]) Arch. f. Pharm. Bd. 97, p. 23.

[4]) Deutsche Klinik. Jg. 1867, No. 3.

[5]) „Ein Beitr. z. Nachw. d. Arsens". Beil. z. Progr. d. St. Gallischen Kantonsschule 1875.

[6]) Ber. d. d. ch. Ges. B. 13, p. 1778 und Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 208, p. 182 (1881).

concentrirte Schwefelsäure bewerkstelligt. Die Substanz ist event. nach dem Eindampfen in einer Porcellanschale mit $^1/_6$—$^1/_4$ ihres Gewichtes concentrirter Schwefelsäure zu mengen, und soll erhitzt werden, bis eine trockne, kohlige Masse hinterbleibt. Man kühlt ab, versetzt mit etwas Salpetersäure (oder Königswasser) und verdunstet wieder zur Trockne. Der salpetersäurefreie Rückstand wird mit Wasser ausgezogen und weiter geprüft. Ist in der zu untersuchenden Substanz Kochsalz, so muss sich Chlorarsen verflüchtigen; schon Orfila und Jacquelin[1]) haben das nachgewiesen. Der Vorschlag Bérards, die Zerstörung in einer Retorte vorzunehmen, ist wegen des starken Aufschäumens unausführbar. Blei, ein Theil des Wismuths, Gold, sowie einige andere giftige Metalle und ihre Verbindungen werden nicht in die Lösung übergehen. Die entstehende schweflige Säure könnte, wenn nicht hinreichend Salpetersäure vorhanden oder nicht stark genug erhitzt würde, Unbequemlichkeiten veranlassen.

IX. Modification der Methode VIII[2]). Die Zerstörung wird mittelst eines Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure ausgeführt, wobei das Erhitzen fortgesetzt werden muss, bis alle Entwickelung rother Dämpfe aufgehört hat. Der Verflüchtigung des Chlorarsen ist hier vorgebeugt, aber es dauert sehr lange, bis alle Salpetersäure und ihre Zersetzungsproducte wieder entfernt worden und meistens tritt ein äusserst lästiges Aufschäumen ein. Die Zerstörung ist weit vollständiger als nach der Meth. VIII. Filhol und später L'Hôte haben die Zerstörung mit Salpetersäure unter geringem Zusatz von Schwefelsäure und Orfila die Anwendung der Salpetersäure allein befürwortet. Chittenden und Donaldson[3]) haben das Verfahren derart modificirt, dass sie zu 100 Grm. des zerkleinerten Objectes in einer grossen Schale 23 Grm. conc. Salpetersäure geben und auf dem Luftbade bei 150—160° unter Rühren erhitzen. Wenn die Masse flüssig geworden, wird die Temperatur auf 180° gesteigert und noch $1^1/_2$ bis 2 Stunden erhitzt, darauf die dicklich gewordene Mischung mit 3 cc. reiner conc. Schwefelsäure gemischt. Nachdem die erste stürmische Reaction vorüber, wird wieder auf 180° erhitzt, tropfenweise mit 8 cc. conc. Salpetersäure zersetzt, die Temperatur für 15 Minuten auf 200° gesteigert, dann abgekühlt. Der gepulverte Rückstand wird durch längeres, mehrmals wiederholtes, Kochen mit Wasser erschöpft, der Auszug auf dem Wasserbade verdunstet. Falls noch Reste organischer Substanz beigemengt sind, wird nochmals mit einigen cc. conc. Salpetersäure auf 150—180° erhitzt, wieder mit 3—5 cc. conc. Schwefelsäure gemengt und bis zur Verflüchtigung der Salpetersäure erhitzt, dann mit Wasser extrahirt.

Pouchet[4]) bearbeitet das Gemenge bei Gegenwart von ca. 25% sauren Kaliumsulfats mit dem gleichen Quantum rauchender Salpetersäure, setzt nach längerem Erwärmen reine Schwefelsäure hinzu, erwärmt (event. zuletzt unter Zusatz von etwas Salpeter), bis Dämpfe der Schwefelsäure entweichen, kühlt ab und kocht mit Wasser aus, um im filtrirten Auszuge weiter zu untersuchen.

Schneider u. A. liessen nur mit verdünnter Salpetersäure ausziehen. Gaultier de Claubry mit Königswasser (a. a. O.). Pfaff u. A. kochten mit verdünnter Kalilauge, übersättigten mit Salzsäure, filtrirten und prüften das Filtrat. Selmi behandelte mit conc. Schwefelsäure, versetzte dann mit überschüssiger Soda und trocknete aus. Den Rückstand erhitzte er in einem langhalsigen Kolben zum Glühen. Während sich Schwefelquecksilber im

---

[1]) Orfila, Lehrbuch der Toxicologie. Bd. 1.
[2]) Vergl. Schneider's gerichtliche Chemie, p. 17, sub 3, Ch. Ctrbl. Jg. 1891, I, p. 164.
[3]) Americ. Chem. Journ. V. 2, N. 4.
[4]) Ch. Ctrbl. Jg. 1881, p. 217.

Halse des Kolbens sublimirt findet, sollen im Rückstande die anderen Metalle als Sulfurete vorkommen, theils löslich, theils unlöslich in Schwefelnatrium [1]).

X. **Methode durch Verkohlung** [2]). Die getrocknete Substanz wird im Porcellantiegel verkohlt (wobei einzelne Arsen-, Antimon-, Quecksilber-, Blei-, Zinn-, Zink-Verbindungen verflüchtigt werden). Der Rückstand soll mit Wasser (unter Zusatz von etwas Salpetersäure) ausgezogen, dann das hierin Unlösliche verbrannt werden. Kann bei einem allgemeinen Gange der gerichtlich chemischen Analyse keine Beachtung finden, wenn sie auch bei specieller Untersuchung auf einzelne nicht flüchtige Stoffe mitunter gute Resultate geben wird. (Vergl. unten.)

XI. **Methode von Wöhler und von Siebold.** [3]) Die zu untersuchende Substanz wird mit Salpetersäure (etwa gleichem Gewichte) in einer Porzellanschale so lange erhitzt, bis ein gleichförmiger Brei entstanden, letzterer mit reinem oder kohlensaurem Kali neutralisirt, darauf wird eben so viel Salpeter [4]) zugefügt, als das Gewicht der zu untersuchenden Substanz (im trockenen Zustande gedacht) beträgt, und die ganze Masse unter Umrühren ausgetrocknet. Der trockene Rückstand wird später in kleinen Portionen in einen, zu schwacher Rothgluth erhitzten Porzellantiegel gebracht und zwar so, dass nicht eher eine neue Menge zugefügt wird, als bis die vorher eingetragene völlig verpufft ist. Wird die zuerst erhitzte Portion nicht vollständig weiss, so muss man dem Reste der zu verpuffenden Masse noch gepulverten Salpeter zumengen. *Es ist durchaus darauf zu achten, dass so viel Salpeter vorhanden, als zu vollständiger Oxydation erforderlich.* Bei regelrechter Anwendung dieser Methode wird sich wohl nur Quecksilber verflüchtigen. Sie ist besonders dort zu empfehlen, wo man mit grossen Mengen Substanz, namentlich mit Ueberbleibseln einer schon längere Zeit bestatteten Leiche zu thun hat, deren einzelne Theile nicht mehr erkennbar. Auch ist diese Methode dann von Vortheil, wenn bei Anwendung von chlorsaurem Kali und Salzsäure (Meth. I) ein unzerstörter Rest geblieben. Da dieser in vielen Fällen vorzugsweise aus Fett besteht, so kann es rathsam werden, zunächst mit verdünnter Kalilauge zu verseifen und dieser Seife mindestens ein gleiches Gewicht (des in Arbeit genommenen Rückstandes) gepulverten Salpeters zuzumengen, dann die Masse auszutrocknen und nun den trockenen Rückstand zu verpuffen. Will man eine zu bedeutende Häufung von Salzen im Rückstand vermeiden, so kann man einen Theil des Salpeters durch salpetersaures Ammoniak ersetzen.

Lässt sich das zu zerstörende Material leicht austrocknen, so

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. Bd. 6, p. 141 (1873).

[2]) Vergl. Schneider's gerichtliche Chemie, p. 16.

[3]) „Das forensisch chemische Verfahren bei einer Arsenvergiftung". Siebold's Lehrbuch der gerichtlichen Medicin. Auch als besonderer Abdruck erschienen. Berlin 1847 — Enslin. — Diese Methode scheint zuerst angeregt zu sein von Kapp, später wurde sie von Orfila benutzt. Wöhler hat sie in die jetzt gebräuchliche Form gebracht.

[4]) Gaultier de Claubry (a. a. O.) zieht salpetersauren Kalk vor.

kann man mitunter das Verfahren insofern kürzen, als man die gepulverte Masse in Salpeter einträgt, welchen man in einem Tiegel zuvor zum Schmelzen gebracht hatte.

Die einzelnen metallischen Gifte werden sich meistens in Form ihrer höchsten Oxydationsstufen oder als Kaliverbindung derselben vorfinden. Einzelne Metalle, deren Oxyde bei der hohen Temperatur zersetzt werden, könnten auch im regulinischen Zustande vorliegen.

Wird der verpuffte und wieder erkaltete Rückstand gepulvert und mit Wasser ausgekocht, so wird sich dabei von hieher gehörigen Körpern vorzugsweise auflösen: arsensaures[1]), antimonsaures, zinnsaures und chromsaures Kali, Bleioxyd- und Zinkoxyd-Kali. Meist ungelöst werden bleiben: Kupferoxyd, Wismuthoxyd, kohlensaurer Baryt, ferner Gold und Silber[2]).

Wendet man anstatt Kali und Salpeter Natronlauge (Soda) und Natronsalpeter an, so hat man den Vortheil, dass schwerlösliche Natronsalze der Antimon- und Zinnsäure beim Auslaugen mit heissem Wasser theilweise ungelöst bleiben.

Bei Benutzung dieser Methode zur Untersuchung von stark zersetzten Leichen, bei denen oft nicht geringe Mengen von Erde und Sand vorhanden sind, ist es empfehlenswerth, nach längerem Kochen mit Salpetersäure den grösseren Theil des Sandes durch Abgiessen und Coliren abzusondern.

XII. Methode von Verryken[3]) hat den Vortheil, dass sie mit kleinen Mengen arbeitet und das Metallgift sehr rein, völlig frei von organischen Stoffen liefert, ich habe ihrer deshalb schon bei den Vorproben gedacht (§. 15. 8). Sie beruht auf einer in entwässertem Sauerstoff ausgeführten Verbrennung, der man 5—10 Grm. des ausgetrockneten Objectes unterwirft und welche man in einer Verbrennungsröhre ausführt. Der Sauerstoff wird durch 3 Röhren, gleichfalls aus schwerschmelzbarem Glase in dieselbe geleitet, deren eine kurz vor dem zu untersuchenden Gemenge mündet, während die zweite in der Mitte und die dritte gegen das Ende der Verbrennungsröhre sich öffnen. Sie bezwecken, dass überall in der letzteren Sauerstoff vorhanden. Am entgegengesetzten Ende der Verbrennungsröhre ist ein Kugelapparat, in welchem Wasser vorhanden ist, angebracht, die Röhre aber mit Ausnahme der Stelle, wo sich das Gemenge befindet, mit Rauschgold umwickelt. Die Erhitzung muss langsam erfolgen, damit keine Entzündung eintritt, und darf an der Stelle, wo die organische Substanz liegt, erst dann begonnen werden, wenn die übrigen Theile des Verbrennungsrohres bereits glühend sind. Nach Zerstörung der organischen Substanzen lässt man erkalten, ohne den Gasstrom zu unterbrechen. Endlich werden die Verbrennungs- und Zuleitungsröhren mit conc. heisser

---

[1]) Soll diese Lösung auf Arsen nach der Methode von Marsh untersucht werden, oder will man einzelne Metalle mittels Schwefelwasserstoff aus derselben fällen, so ist vorerst die überschüssige Salpetersäure und salpetrige Säure durch Eindampfen mit Schwefelsäure zu entfernen. Vergl. übrigens §. 433.

[2]) Wird gerade nur die zum Zerstören der organischen Substanz nothwendige Temperatur eingehalten, so kann übrigens auch ein Theil des Silbers und Kupfers als salpetersaures Salz oder Chlorid zurückbleiben und so wenigstens ein Theil dieser Producte durch Wasser gelöst werden.

[3]) Journ. de Pharm. d'Anvers. Jahrg. 1872, p. 193 u. 241. Siehe auch Dunin von Wasowicz im Arch. f. Pharm. Jg. 1879, H. 4, p. 348.

Salpetersäure und dann mit dem zum Sieden erhitzten Wasser aus dem Kugelapparate ausgewaschen. Die so erhaltenen Lösungen kann man sogleich mit Schwefelwasserstoff etc. prüfen. Verryken hat so Kupfer in Organen vergifteter Thiere selbst bei 1:40000, Blei bei 1:50000, Quecksilber und Arsen bei 1:50000 etc. dargethan. Auch die von Wasowicz ausgeführten Controlversuche ergaben recht befriedigende Resultate.

Es ist klar, dass wir es bei dieser Methode mit einer *Einäscherung*, die ja auch sonst bei der Nachweisung mancher Schwermetalle angebracht ist, zu thun haben. Sie hat aber vor der gewöhnlichen Art der Verbrennung org. Substanz den Vortheil, dass hier dem Verlust durch Verflüchtigung, welcher bei dieser nicht nur bei As und Hg, sondern auch bei Sb, Pb, Cd, Zn etc. möglich, vorgebeugt ist.

§. **419. Abscheidung aus der Lösung.** Die nächste Operation nach Zerstörung der organischen Substanzen ist die Abscheidung des erwarteten Metallgiftes. Man kann

a. durch geeignete Anwendung der **Elektrolyse** oder gewisser stark positiver Metalle (Zink, Magnesium, Natrium) das Metall als solches aus der Lösung niederschlagen oder als Hydrür verflüchtigen oder

b. das giftige Metall in einer Verbindungsform fällen, in der es leicht erkannt und in solche Formen übergeführt werden kann, dass man die nöthigen Identitätsreactionen anzustellen vermag.

Die in a. angedeuteten Methoden werde ich an geeigneter Stelle später besprechen. Hier möge nur kurz eines Verfahrens von van Itallie gedacht werden, welches als *Vorversuch* auf Metalle benutzt werden kann. I. electrolysirt direct Speisebrei und ähnliche Mischungen, nachdem diese durch H^2SO^4 leitend gemacht wurden, wobei von der als Pol dienenden Platinplatte das abgeschiedene Metall später durch HCl oder NHO^3 entfernt und in der Lösung an seinen Reactionen erkannt wird, oder weist — wenn Arsen vorhanden, das bekanntlich als AsH^3 verflüchtigt wird, dieses durch Silbernitrat oder Sublimat (§. 437) nach.

Den in b. hervorgehobenen Zweck erreichen wir in der Regel, indem wir die Metalle als *Schwefelverbindungen* fällen. Ich will hier besonders auf den Fall eingehen, dass die zu untersuchende Substanz nach Methode I oder XII zerstört worden und mir vorbehalten, dasjenige, welches bei Benutzung von Meth. XI etc. zu beachten ist, später an geeigneter Stelle zu besprechen (vergl. §. 433). Es würden folgende Eventualitäten vorkommen können:

I. Die Flüssigkeit ist nach der Zerstörung (Meth. I) völlig klar geworden, oder hat auf dem Filter nur Reste organischer Massen hinterlassen. Man hat Grund, an die Anwesenheit von As, Sb, Sn, Au, Hg, Cu, geringen Mengen Ag, Pb, Tl, ferner an Bi, Cd, Zu, Ni, Co, Fe, Cr, Mn, Al, Ba zu denken.

II. Die Flüssigkeit enthält nach der Zerstörung ungelöste unorganische Substanzen. Es ist Ursache Anwesenheit von AgCl, $PbCl^2$, TlCl, HgS, $BaSO^4$ anzunehmen.

Für den Fall I. hat man ferner darauf Rücksicht zu nehmen, ob

A. beim Erkalten oder Verdünnen der Lösung mit Wasser eine Trübung eingetreten (dieselbe deutet auf gelöst gewesenes $PbCl^2$, kleine Mengen von AgCl und TlCl, ferner auch auf Sb- und Bi-Verbindungen. Der entstandene Niederschlag wird abfiltrirt und gesondert untersucht).

B. die Flüssigkeit auch dann klar geblieben. Man hat besonders As, Sb, Au, Hg, Cu, Bi, Cd, Zn, Ni, Co, Fe, Cr, Mn, Al (Ba) zu berücksichtigen, darf aber auch kleine Mengen von Pb und Ag. in Lösung erwarten.

Im Falle, dass die in II. bezeichnete Eventualität eintritt oder beim Verdünnen mit Wasser ein Niederschlag entsteht, kann man beachten, ob

A. der ungelöste Theil farblos und deutlich krystallinisch, in Ammoniak unlöslich ist ($PbCl^2$);

B. ob er amorph oder minder deutlich krystallinisch ist und auch nach längerer Einwirkung des Lichtes auf den ausgewaschenen Niederschlag farblos bleibt (Sb- u. Bi-Verb., $BaSO^4$; der Sb-Niederschl. wird mit H^2S orange, der Bi-Niederschl. braunschwarz, $BaSO^4$ bleibt farblos. Ersterer ist in Weinsäure löslich, die letzteren beiden nicht);

C. ob er farblos, amorph, nach dem Auswaschen mit Wasser am Lichte dunkel werdend ist (AgCl. Dasselbe löst sich, so lange es noch nicht am Lichte reducirt worden, leicht in Aetzammoniakflüssigkeit, sowie auch in einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron. — TlCl);

§. **420. Behandl. mit Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von HCl.** Die erkaltete und, wenn nöthig, nach dem Erkalten noch einmal filtrirte Flüssigkeit wird nun zunächst durch Einleiten von (gewaschenem) Schwefelwasserstoff *völlig* [1]) gesättigt und längere Zeit wohl verkorkt bei Seite gestellt (zu einigermaassen vollständiger Abscheidung des Schwefelarsens werden oft mehrere Tage nothwendig sein). Niemals sollte man den Process als beendet ansehen, wenn nicht die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit vollkommen klar geworden. Ein zeitweises Erwärmen der Flüssigkeit befördert die Abscheidung, ist aber nicht rathsam; die Temperatur von 40 bis 50° C. dabei zu überschreiten, ist unstatthaft. Ist die Flüssigk. nicht mehr völlig mit Schwefelwasserstoff gesättigt, so kann schon bei 35° allmählig wieder Arsen in Lösung gelangen (Becker). Hat man erwärmt, so muss man die erkaltete Flüssigkeit wieder mit H^2S sättigen.

Voraussetzung für ein gutes Gelingen ist ferner, dass die Flüssigkeit zwar nicht allzureich an freier Säure ist, *dass sie aber jedenfalls noch freie Salzsäure enthält.* Wie bereits früher erwähnt wurde, können bei der Zerstörung aus organischen Substanzen Säuren entstanden sein. Dass die Flüssigkeit noch sauer reagirt, darf uns nicht genügen, weil, worauf auch Chapuis aufmerksam machte, die Fällung von Zn, Co, Ni durch Schwefelwasserstoff bei Gegenwart org. Säuren nicht, oder nicht vollständig verhindert ist. Zn wird oft bei Uebungsanalysen nicht gefunden, weil es schon bei der ersten Schwefelwasserstofffällung niedergeschlagen wird, während es erst in dem Präcipitat aus essigsaurer oder ammoniakal. Lösung vermuthet wird.

Endlich ist dafür zu sorgen, dass der Schwefelwasserstoff arsenfrei sei [2]).

---

[1]) Blosser Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser ist ungenügend.

[2]) Seitdem der Beweis geführt worden, dass aus arsenhaltigem Material (Schwefeleisen und Schwefelsäure) ein durch Arsenwasserstoff verunreinigter Schwefelwasserstoff erhalten wird und dass durch denselben in arsenfreie

Die Zerstörungsmethode mit chlorsaurem Kali und Salzsäure zerlegt, wie oben bemerkt, nicht alle organischen Substanzen vollständig; während sich Fette in unlöslicher Form abfiltriren lassen, bleiben nicht unbeträchtliche Mengen von kohlenstoffhaltiger Substanz in der Flüssigkeit gelöst, wahrscheinlich theilweise in Verbindung mit Chlor. Ein nicht unbeträchtlicher Theil dieser Bestandtheile der Lösung, auch vorhandenes Eisenoxyd, erfährt ebenfalls eine Zersetzung mit Schwefelwasserstoff und ein Theil der dabei entstehenden Zersetzungsproducte, sowohl der organischen Substanz, wie des Schwefelwasserstoffs (freier Schwefel) werden allmählig in unlöslicher Form als gelber oder bräunlicher Niederschlag abgeschieden. Ich bin der Ansicht, dass, wenn man überhaupt die bei Besprechung der Meth. I vorgeführten Vorsichtsmaassregeln beobachtet hat, gerade das Entstehen dieses Niederschlages die gleichzeitige Abscheidung einzelner Schwefelmetalle, besonders des Schwefelarsens eher begünstigt als verlangsamt. Nur insofern ist dieser Umstand beachtenswerth, als solchergestalt nicht unbeträchtliche Mengen von Schwefelwasserstoff verbraucht werden. Es ist empfehlenswerth, die Flüssigkeit, wenn sie nach Einleiten von Schwefelwasserstoff 24 Stunden gestanden hatte, noch einmal mit diesem Gase zu sättigen. (Vergleiche übrigens auch §. 435, namentlich das dort für Eisenoxyd Gesagte.)

Der durch Schwefelwasserstoff entstandene Niederschlag ist abzufiltriren und anfangs mit gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser, dann 2 bis 3 Mal mit gekochtem destillirtem Wasser auszuwaschen.

Es werden gefällt:

gelb: *Arsen* (§. 434), *Zinn* (§. 455), *Kadmium* (§. 532); orange: *Antimon* (§. 448); braun: *Gold* (462); schwarzbraun: *Wismuth* (§. 526); schwarz: *Quecksilber* (§. 472), *Silber* (Spur) (§. 486), *Blei* (§. 496), *Kupfer* (§. 511)[1]).

Ueber die weitere Erkennung, sowie, falls mehrere Gifte dieser Klasse vorhanden sein sollten, über die Trennung der Schwefelniederschläge der

---

Objecte ein Arsengehalt gebracht werden kann, haben wir diesen Punkt besonders zu berücksichtigen. Ich habe deshalb schon früher empfohlen, den Schwefelwasserstoff aus arsenfreiem FeS und rein. SO^4H^2 darzustellen, will aber, da die Beschaffung derselben nicht immer ganz leicht, hier auch einige Methoden anführen, welche eine Reinigung des aus unreinen Substanzen dargestellten Schwefelwasserstoffs bezwecken oder welche denselben aus anderem, leichter rein zu beschaffendem Material herstellen lassen. Otto empfahl als letzteres Schwefelcalcium (aus Gyps und Kohle) und reine Salzsäure. Gerhard u. A. erhitzen Magnesiumhydrosulfid. Lenz suchte die Reinigung des aus Schwefeleisen und Schwefelsäure (nicht roher Salzsäure) bereiteten Gases durch Waschen mit Salzsäure zu erreichen. (4 Waschflaschen: I. eine Misch. von 1 Th. off. Salzsäure und 2 Th. Wasser, II. Mischung 1 : 4, III. Mischung 1 : 8, IV. reines Wasser enthaltend. Alle auf 60—70° erhitzt. Keine Kautschukstopfen.) Jacobson reinigt durch Ueberleiten über Jod, von der Pfordten, indem er das unreine Schwefelwasserstoffgas durch ein auf 350° erhitztes Rohr mit Kaliumtrisulfid, Garnier, indem er es durch wässrige Lösung von KHS streichen lässt. Vergl. hierüber auch Otto im Arch. f. Pharm. B. 221, p. 919 u. Ber. d. d. ch. Ges. Jg. 16, p. 2947, Lenz, Ber. d. d. ch. Ges. B. 17, p. 209, ibid. B. 20, p. 1999, Gerhardt im Arch. f. Pharm. Jg. 1885, p. 384. Das von Letzterem empfohlene Magnesiumhydrosulfid soll aus Magnesiamilch durch Einleiten gew. Schwefelwasserstoffs oder — besser — ex tempore aus Schwefelcalcium (aus Gyps) oder Natriumsulfhydrat und Chlormagnesium bereitet werden.

1) Die Mehrzahl dieser Niederschläge wird früher entstehen, als der des Schwefelarsen.

verschiedenen Metalle von einander, wird das nöthige bei der speciellen Besprechung derselben gesagt werden.

§. 421. **Behandlung mit Schwefelwasserstoff in essigsaurer Lösung.** Die Flüssigkeit, in der nach mehrtägigem Stehen kein Niederschlag entstanden ist, ebenso, falls sich ein solcher Niederschlag gebildet haben sollte, das Filtrat, wird folgendermaassen weiteruntersucht:

Die Flüssigkeit wird mit soviel essigsaurem Natron versetzt, dass jedenfalls alle freie Salzsäure in Chlornatrium verwandelt werden kann. (Falls sehr viel freie Säure vorhanden, möge man einen Theil derselben durch Ammoniak sättigen, muss indessen immer eine deutlich saure Reaction behalten.) Nachdem man nun (wenn nöthig) wieder mit Schwefelwasserstoff gesättigt hat, muss fallen

weiss: *Zink* (§. 539); schwarz: *Nickel* (§. 548) und *Kobalt* (§. 548); schwarzbraun: *Thallium* (§. 584).

§. 422. **Behandlung mit Schwefelammon.** Die Flüssigkeit, aus der sich nach längerem Stehen keiner der obigen Niederschläge gebildet hat, oder das Filtrat, falls ein solcher Niederschlag entstanden ist, werden durch Aetzammoniak alkalisch gemacht, wenn nöthig, noch mit etwas Schwefelammonium versetzt. Es müssten fallen

schwarz: *Eisen* (§. 557); fleischfarben: *Mangan* (§. 562); grünbläulich: *Chrom* (§. 569); farblos: *Aluminium* (§. 577), der Niederschlag des Cr und Al ist in Kalilauge löslich.

Auch über die weitere Untersuchung dieser Niederschläge will ich das Erforderliche bei der speciellen Besprechung der einzelnen Metalle vorführen.

Anhang. Die Flüssigkeit, die keinen Niederschlag mehr giebt, kann endlich mit Salzsäure stark angesäuert und so lange gekocht werden, bis aller Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist. Man filtrirt warm und müsste im Filtrate durch Schwefelsäure, falls *Baryt* vorhanden, einen **weissen** Niederschlag erhalten. Dieses Gift kann erst im folgenden Hauptabschnitte näher behandelt werden (§. 592 ff.).

Charakteristische Eigenschaften der einzelnen, in diese Gruppe gehörigen giftigen Metalle und ihrer Verbindungen.

Arsen.

§. 423. **Giftige Arsenverbindungen.** Es existiren wohl kaum Gifte, welche häufiger Gegenstand der Untersuchung für Gerichts-Chemiker wären, als das Arsen und seine Verbindungen. Die Bekanntschaft des grossen Haufens mit den giftigen Eigenschaften derselben, die Leichtigkeit, mit der die arsenhaltigen Substanzen erworben und mit der ein grosser Theil derselben beigebracht werden können; die ziemlich grosse Sicherheit, mit der schon beim Gebrauch kleiner Mengen ein tödtlicher Erfolg vorher gesagt werden kann, haben sie seit langer Zeit zu den gebräuchlichsten Giften gemacht. Auch zufällige Vergiftungen (Rattengift, Arsenseife, Fliegengift) sind nicht selten [1]).

---

[1]) Ob nicht einige der dem Fischgift zugeschriebenen Vergiftungen durch unvorsichtige Anwendung von As^2O^3 als Rattengift oder Conservirungsmittel veranlasst wurden? —

Von *Verbindungen, welche* neben dem *metallischen Arsen* häufiger *zu Vergiftungen Veranlassung gegeben*, sind zu nennen: Die *arsenige Säure*, das *rothe Schwefelarsen* (Realgar, Sandarach), das *gelbe Schwefelarsen* (Auripigment, Rauschgelb, Königsgelb), das *arsenigsaure Kupferoxyd* (Scheele'sches oder Schwedisches Grün) und die *Doppelverbindung desselben mit essigsaurem Kupferoxyd*, welche bei der Fabrikation von Tapeten, Ballblumen, leichten Zeugen, auch zum Färben von Conditorwaaren, Briefcouverts, Lampenschirmen missbraucht wurden (Schweinfurter, Neuwieder, Mitis- oder Berg-Grün). Minder wichtig, aber doch zu beachten sind die zur Darstellung von Anilinfarbe gebrauchte *Arsensäure* und deren *Kali-, Natron- und Ammoniaksalz* (Liquor arsenicalis Bietti und Pearsoni), *arsenhaltige Anilinfarben* und damit gefärbte Speisen — Wurst etc. — daraus dargestellte *Tinten*, die *arsenigsauren Salze des Kalis und Natrons* (Liquor arsenicalis Fowleri), das *Cochenille-* oder *Wienerroth*, eine Verbindung von Fernambukfarbstoff mit Arsensäure und Thonerde und andere *arsenhaltige Farblacke*, damit gefärbte Zeuge und Tapeten [1]), die *Doppelverbindungen des Schwefelarsen mit Schwefelkalium, Schwefelnatrium und Schwefelcalcium*, die zum Enthaaren von Häuten gebraucht werden. Ueber eine Vergiftung durch arsenhaltige *Glasgalle* ist einzusehen Vierteljahrsschr. f. ger. Med., B. 25, p. 261, auf den *Arsengehalt des böhmischen Glases* macht Fresenius in der Zeitschr. f. anal. Chemie B. 22, p. 397 (183) aufmerksam. In der Medicin kamen noch *Jodarsen*, für sich und in Gemeinschaft mit Jodquecksilber (Donawan'sche Solution), *arsensaures* u. *arsenigsaures Chinin, Kakodylsäure*, arsenhalt. Pflaster zur Anwendung. Stearinkerzen wurden eine Zeit lang mit einem Zusatz von arseniger Säure gemacht, Wachskerzen mit Schweinfurtergrün gefärbt. Bleischrot enthält Arsen. Endlich ist noch des sehr giftigen *Arsenwasserstoffs* zu gedenken, welchem schon früher der Chemiker Gehlen erlegen. [2]) Man hat die übeln Wirkungen, welche beim Aufenthalte lebender Wesen in feuchten mit arsenhaltigen Tapeten oder arsenhaltigen Farben bekleideten Localitäten beobachtet worden, z. Th. mit dieser Substanz in Zusammenhang gebracht (S. aber §. 432).

§. 424. Die Frage, *in welcher Form die verschiedenen Arsenpräparate zur* **Resorption** *gelangen* und in welcher Form sie wirken, muss noch unbeantwortet bleiben [3]). Ueber die Zeitdauer, innerhalb

---

[1]) Ges. vom 5. Juli 1887 verbietet als „gesundheitsschädliche Farben“ solche, welche Arsen enthalten. Namentlich sollen (§. 9) arsenhalt. Wasser- oder Leimfarben beim Anstrich von Fussböden, Decken, Wänden, Thüren, Fenstern der Wohn- und Geschäftsräume, von Roll-, Zug- oder Klappläden oder Vorhängen, Möbeln und sonst. häuslich. Gebrauchsgegenständen nicht verwendet werden. Für Tapeten, Möbelstoffe, Teppiche, Vorhänge, Bekleidungsgegenstände, Masken, künstl. Blätter, Blumen, Früchte, auch zu Buch- und Steindruck dürfen arsenhaltige *Farben* nicht, Beizen und Fixirungsmittel beim Bedrucken von Gespinnsten und Geweben nur dann verwendet werden, wenn sie As nicht in wasserlöslicher Form und auf 100 Qctm. nicht mehr als 2 Milligr. enthalten.

[2]) Vergl. Valette in Lyon méd. T. 7, p. 440. Jahresber. f. Pharm. Jahrg. 1870, p. 522. 1886 wurde eine Vergiftung in einer Anilinfabrik beschrieben, welche durch den zur Reduction von Nitrobenzin benutzten arsenhaltigen Wasserstoff veranlasst war. Auch später kamen solche noch vor. Ueberhaupt sind mindestens 30 Vergiftungen mit AsH^3 bekannt geworden (vergl. Koppel und Kobert).

[3]) Ich fühle mich auch nicht berufen, darüber ein Urtheil abzugeben, ob *reines* metallisches Arsen und die *reinen* Schwefelverbindungen desselben zu den Giften gerechnet werden müssen. Es ist schon deshalb Rücksicht auf sie zu nehmen, weil sie dem Publikum nur ausnahmsweise

welcher eine Resorption von Arsenpräparaten nachgewiesen werden kann, liegen im Ganzen wenig Versuche vor. Für einzelne muss sogar dahin gestellt bleiben, ob sie überhaupt resorbirt werden (reines Schwefelarsen). Von der arsenigen Säure wissen wir soviel, dass, wenn sie in Lösung in den Darmkanal gebracht wird, sie innerhalb weniger Minuten ins Blut gelangt und bald durch den Harn theilweise excernirt wird. Auch für den Arsenwasserstoff lässt sich ein Uebergang in's Blut und eine Beziehung zum Blutfarbstoffe nachweisen [1]). Schnell löst er die rothen Blutkörperchen auf (Methämoglobin und Hämatin im Harn, Icterus etc.). Im Blute sah Bider das Spectr. des Oxyhämogl. bei langer Einw. schwinden und ein Reductionsband (590—535—510) auftreten, so dass durch Schütteln mit Luft nicht wieder das Spectr. des Oxyhämogl. regenerirt wurde. Desgleichen wird die Kakodylsäure wenigstens z. Th. als solche resorbirt und durch den Harn wieder abgeschieden [2]). In Substanz in den Magen gebrachtes weisses Arsen löst sich bekanntlich schwer und langsam; Fette, die ein Benetztwerden mit Wasser hindern, verlangsamen die Lösung und Resorption [3]). Dass arsenige Säure in der Magenschleimhaut, auch im Pankreas, Gehirn, Leber oxydirt, Arsensäure im Blut, Gehirn etc. reducirt werden könne, wird von Binz und Schulz behauptet. Durch die im lebenden Protoplasma [4]) resp. Eiweissmolecul bei diesen Umwandlungen statthabenden heftigen Hin- und Herschwingen der Sauerstoffatome suchen die Verf. die Wirkungen des As zu erklären.

§. **425.** Bezüglich der **Symptome**, die bei *chronischer* Arsenvergiftung, bei der längere Zeit fortgesetzter Gebrauch arsenhaltiger Stoffe (Arzneimittel), vor Allem längere Zeit anhaltendes Einathmen von Luft, in der Arsenwasserstoff oder der Staub von Arsenicalien etc. vorhanden (Arsendämpfe von Glashütten und metallurgischen Etablissements — Arsenrauch), Einfluss arsenhalt. Kleider, Tapeten, mit As conservierter Thierbälge etc., als Erkrankungsursache anzugeben sind, eintreten, hat es seine Schwierigkeiten, allgemeine Gesichtspunkte aufzustellen [5]). Ich verweise in Bezug hierauf nament-

---

so rein (frei von arseniger Säure) vorliegen, dass sie unschädlich sein könnten. Vergl. übrigens Schroff, Pharmacologie und Zeitschr. der Wiener Aerzte. 1887 Nr. 1 und 1859 Nr. 29, Ossikowsky im Journ. f. pract. Chem., B. 22, p. 323 (1880) und die später citirt. Arbeiten von Binz und Schulz.

[1]) Vergl. Bogomoloff im Centrbl. f. d. med. Wissensch. Jahrg. 1868 No. 39 und 40, Bider a. a. O.

[2]) Vergl. die später zu erwähnenden Dissertationen Chomse's und Lebahn's.

[3]) Vergl. übrigens Chapuis in der Med. chir. Rundsch. Jg. 21, p. 499.

[4]) Nur dieses oxydirt. Todtes Gewebe reducirt Arsensäure stärker als lebendes.

[5]) Wie wir hier auch daran erinnern müssen, dass einzelne Thiere weniger Empfänglichkeit gegen Arsenpräparate zeigen und Menschen (Arsenikesser etc.) nach länger fortgesetztem Gebrauche von arseniger Säure (und Schwefelarsen) gegen deren giftige Wirkung abgestumpft werden. Bei Untersuchung einer Kuh, welche 6 Monate lang täglich 0,06—0,24

lich auf die Arbeiten von Brouardel u. Pouchet [1]), welche 4 Phasen dieser Vergiftung unterscheiden: 1) Affection der Verdauungsorgane (Catarrh, Appetitlosigkeit, Erbrechen etc. — Spuren von As im Harn). 2) Affection besonders der Organe der Bauch- und Brusthöhle, später der Haut (Catarrh der Schleimhäute in Kehlkopf, Bronchien, Nase, dazu Conjunctivitis, Leberschwellung, Icterus, papulöse, pustulöse Ausschläge etc., Haarschwund — As in der Haut, den Nägeln, Haaren nachweisbar, Einlagerung dem Bilirubin ähnlicher Zersetzungsproducte des Blutfarbstoffs in der Haut). 3) Beeinflussung des Centralnervensystems (motor. und sensible Störungen, multiple Neuritis, Paralysis z. Th. nach voraufgegangener Anaesthesie etc.). 4) Einlagerung arsenigsauren Kalks in die Spongiosa der Knochen. Saikowsky hat im Anschlusse an Virchow's Studien über die Störungen im Gefolge einer Phosphorvergiftung [2]), die Veränderungen beobachtet, welche bei Kaninchen, denen man so *kleine Dosen* von arseniger Säure und Arsensäure gab, dass der Tod erst in 3—6 Tagen erfolgte, entstehen. Es fanden sich wesentliche Analogien mit den durch Phosphor hervorgerufenen Veränderungen in Leber, Nieren, Herzmuskel und Diaphragma. Auch hier fettige Degeneration der Nieren, Herzmuskel, des Diaphragmas und der Drüsen der Darmschleimhaut. Die Nieren waren stark vergrössert, die Harnkanälchen mit Fetttröpfchen vollgepfropft. Bei Anwendung von Arsensäure traten alle Erscheinungen deutlicher ein, der Verlauf der Vergiftung war aber langsamer als bei arseniger Säure [3]). Bei der *acuten* Arsen-Vergiftung sind namentlich Aetzungen an den Schleimhäuten des Magens und Darmkanales zu beachten; Schwellungen und Röthungen der Schleimhaut des Magens (Gastroadenitis arsenicalis parenchymatosa Virchow's; multiple Ecchymosen im ganzen Verlauf des Darmtractus, farblos wässr. Inhalt des Darmes; Infiltration der Solitairfollikel und Preyer'schen Plaques; Veränderungen im Dickdarm wie bei Dyssenterie). Selbst nach Subcutananwendung werden solche Veränderungen des Tractus

---

As^2O^3 erhalten hatte, fand Sonnenschein (Arch. f. Pharm. Bd. 193 (1873) p. 455) pro Pfund Muskelfleisch (v. d. Rippen) 0,000191, Leber 0,0000639, Lunge 0,00001, Urin 0,0001, Milz und Nieren Spuren.

[1]) Vergl. Arch. f. path. Anat., Bd. 31, p. 400.

[2]) Bullet. d. l'Acad. de Méd. Jg. 1889, No. 26.

[3]) Arch. f. path. Anat. Bd. 34, p. 73. — Ueber die Wirkungen der Arsensäure vergl. auch Wöhler und Frerichs in Annal. d. Chem. und Pharm., Bd. 65, p. 345. — Schroff in Buchner's Repert. f. Pharm., Bd. 2, p. 201 u. a. a. O. — Ueber Vergiftungen mit Arsen nach äusserlicher Application, sowie nach Einführung in die Scheide ist die betr. Literatur nachzusehen in d. Vierteljahrsschr. f. ger. Med., Bd. 15, p. 110 und bei Justow Oest.-Ung. Centrbl. Jg. 1891, p. 66. Einige dort nicht erwähnte Fälle finden sich bei Tardieu und Roussin (Etude médico-légale et clinique sur l'empoisonnement. Paris 1867. Baillière et fils. — Deutsche Ausgabe v. Theile und Ludwig. Erlangen 1868. Enke. Vergiftung mit arsensaurem Natron beschrieb Silliman (Med. Legal. Journ. 1883). Abbild. der Organe mit Schweinfurter Grün Vergifteter siehe Lesser a. a. O.

beobachtet [1]), weil Arsen durch die Darmschleimhaut ausgeschieden wird. Auch die Ecchymosen, die man in Lunge und Herz nachgewiesen, wären hier zu erwähnen, aber nicht zu übersehen, dass alle diese Symptome nicht nothwendig im Gefolge einer Arsenvergiftung eintreten müssen. Erfolgt die Resorption des Arsens sehr schnell, so findet der Tod unter Erscheinungen der Narkose statt, ohne dass auffällige pathologische Veränderungen nachweisbar werden [2]).

Einen Fall von Arsenvergiftung beim Menschen führen Grohe und Mosler an, der insofern interessant ist, als er schnell tödlich verlief (17 Stunden), dabei aber die von Saikowsky beobachteten pathologischen Veränderungen nachweisbar waren. Derselbe betrifft ein zweijähriges Kind, welches arsenigsaures Kupferoxyd genossen, den grössten Theil desselben aber kurz darauf wieder ausgebrochen hatte. (Limpricht hatte im Erbrochenen leicht das Arsen nachweisen können.) Aber nach der Section war das Gift so vollständig entfernt, dass Schwanert in Magen, Darm und Leber vergeblich darnach suchte. [3])

§. **426.** Für den Fall, wo eine baldige Verbreitung des Giftes durch den ganzen Körper angenommen werden darf, ist an den Umstand zu erinnern, dass die **Cadaver** *mit Arsenverbindungen Vergifteter oft sehr langsam in Fäulniss übergehen oder allmählig mumificirt werden.* (Vergl. Jahresb. f. Pharm. und Toxic., Jg. 1886, p. 428.)

§. **427.** Da häufig nach Genuss von Arsenpräparaten **Erbrechen** eintritt [4]), muss auf die Nothwendigkeit aufmerksam gemacht werden, dass man bei vermutheter Vergiftung die entleerten Massen einer Prüfung unterwerfe. Mitunter wird, wie gesagt, das Gift so vollständig ausgebrochen, dass der Patient mit dem Leben davon kommt. [5]) In solchen Fällen muss, wo irgend möglich auch der oft Milchsäure enthaltende Harn einer Untersuchung unterworfen werden [6]).

§. **428. Localisation.** Man hat davon gesprochen, dass einzelne Organe des Körpers das Arsen mit besonderer Vorliebe aufnehmen oder festhalten. Jedenfalls steht fest, dass es sehr leicht ins Blut übergeht und mit diesem durch den ganzen Körper verbreitet wird. Sicher ist, dass auch die (glycogenfrei werdende) Leber schnell einen Theil des Giftes in

---

[1]) Vergl. Unterberger, „Wirkung der arsenigen Säure". Diss. Dorpat 1875, ferner Böhm im Arch. f. exp. Pathol. und Pharmacol. B. 11, H. 2 u. 3, Lesser im Arch. f. path. Anat. B. 73 u. 74, Binz und Schulz, Arch. f. exper. Pharmacol. und Pathol. Jg. 1879, B. 11, p. 200, Jg. 1881, B. 13, p. 256, B. 14, p. 345 u. B. 15, p. 322 (1882), Dogiel in den Ber. d. d. chem, Ges. B. 15, p. 572.

[2]) Einen solchen Fall beschreibt Heydloff in der Berliner klinisch. Wochenschrift, Jahrg. 1865, No. 43, p. 430.

[3]) Vergl. Arch. f. path. Anat., Bd. 34, p. 208. — Eine Anzahl lehrreicher Vergiftungsfälle mit Arsen hat Keber in der Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Med., Bd. 23, p. 271 und Bd. 24, p. 131 beschrieben.

[4]) Husemann Toxicologie, p. 824.

[5]) Oder der Tod erst nach Monaten erfolgt. Vergl. Tardieu-Roussin.

[6]) Es kann wohl als feststehend angesehen werden, dass gerade nicht zu grosse Dosen sicherer tödtlichen Ausgang herbeiführen, als zu bedeutende Mengen, bei denen heftiges und schnell eintretendes Erbrechen eine so gründliche Entleerung der genossenen Substanzen herbeiführt, dass der Patient meistens gerettet wird. Einzelne hierher gehörige Fälle siehe Buchner's N. Rep. f. Pharm., Bd. XII, p. 97. Ueber die Milchsäure des Arsenharns vergl. Araki im Ch. Ctrbl. 1893 I p. 62.

sich aufnimmt. Bei der Untersuchung — und das gilt sowohl bei chronischer als acuter Vergiftung — hat man demnach ausser Magen und Darmkanal auch namentlich Leber (Galle, in der Taylor es nachgewiesen) und Blut in Betracht zu ziehen.[1]) Ja es kann in diesem Falle wünschenswerth werden, auch das Vorhandensein von Arsen in anderen Organen, z. B. in der Haut und im Muskelfleische darzuthun. Orfila und Tardieu haben schon vor Jahren in allen Organen Vergifteter Arsen aufgefunden.[2]) Wenn Scolosuboff auch von einer Anhäufung des Arsens in der Gehirn- und Nervensubstanz sprach, so sind diese Angaben durch Controleversuche, welche von Bergeron, Delens und l'Hote[3]), von Ludwig[4]), Hamberg[5]) u. A. ausgeführt wurden, nicht bestätigt. Ludwig fand in 1480 Gramm Leber eines Selbstmörders, der weissen Arsenik genommen hatte, soviel des letzteren wie 0,1315 Grm. arsensaurer Ammon-Magnesia entspricht, in ebensoviel Gehirnmasse nur das 0,0015 Grm. entsprechende Quantum; aus 144 Grm. Niere erhielt er 0,0195 Grm. aus 600 Grm. Muskel 0,002 Grm. des Arseniates. Bergeron, Delens und l'Hote schieden aus Organen eines mit Mitisgrün vergifteten Mädchens das Arsen ab und fanden in je 100 Theilen Gehirn 0,0002 Th. As, Leber 0,0014, Niere 0,0004, Muskel 0,00025. — Eingehende Versuche über die Vertheilung des Arsens im Körper verdanken wir Chittenden.[6]) In Gemeinschaft mit Johnson untersuchte er eine etwa 1½ Jahr beerdigt gewesene, übrigens gut erhaltene Leiche und fand im Magen und der Milz (514 Grm.) 0,0535 Grm., in den den Nieren (80 Grm.) 0,0066 Grm., der Leber (590 Grm.) 0,04788 Grm., Lunge, Herz u. Thoraxflüssigkeit (843 Grm.) 0,02035 Grm., Eingeweiden u. Uterus (978 Grm.) 0,02582 Grm., Harnblase Spuren, Gehirn unwägbare Spuren, im linken Arm 0,00719 Grm., im rechten Bein 0,02644 Grm., versch. Muskeln etc. 0,0374 Grm. und berechnet für die ganze Leiche ca. 0,34 Grm. As^2O^3 (ausserdem noch bas. Wismuthnitrat). Chittenden führt bei dieser Gelegenheit noch zwei andere Vergiftungsfälle an, wo in den versch. Körpertheilen recht viel As, im Gehirn aber nur Spuren desselben nachgewiesen wurden. In einer späteren Publication macht Chittenden (1883) wiederum auf den hohen Gehalt der Muskelsubstanz an As aufmerksam (hier fand sich auch im Gehirn mehr As als bei früheren Bestimmungen). Im Jahre 1885 veröffentlichte er endlich nochmals zwei Untersuchungen, welche einen sehr geringen Arsengehalt des Gehirns ergaben. Die schliessliche Abscheidung erfolgt zum Theil durch die Nieren[1]), man wird aber doch gut thun, auch die Faeces eines mit Arsen Vergifteten einer Prüfung zu unterwerfen, in denen ein anderer Theil wohl als Schwefelarsen erwartet werden kann. Wenn mit Arsensäure oder deren Verbindungen eine Vergiftung ausgeführt worden, muss man

---

[1]) Einige Analysen, bei denen man die Vertheilung des Arsens auf die einzelnen Organe Vergifteter berücksichtigt findet, hat schon Ludwig in der deutschen Ausgabe von Tardieu-Roussin „Etude médico légale", p. 197 mitgetheilt.

[2]) Auch nach äusserlicher Application von Arsenverbindungen haben Vitry (Annal. d'hyg. pub. T. 36, p. 141) u. Tardieu-Lorrain-Roussin (Etude médico légale) es in den verschiedensten Organe constatirt. Tödtliche Vergiftung durch Arsenikbäder siehe Annal. d'hyg. publ. S. 3, T. 1, p. 469 (1879).

[3]) Annal. d'hygiène publ. et méd. légale. 3. Ser., T. 3, p. 23.

[4]) Med. Jahrbücher, Jg. 1880.

[5]) Zeitschr. f. anal. Chem. Jg. 1881, p. 610 und Pharm. Journ. and Trans. Jg. 1881.

[6]) Americ. Chemic. Journ. Vol. 2, No. 5 (1880) (Chittenden u. Johnson), ibid. Vol. 5, No. 1 (1883), Medico-Legal-Journal 1884, Tom 11, ib. 1885, May 20 (Chittenden und Smith).

[7]) Hierüber vergl. Orfila und Tardieu's Gutachten im Praslin'schen Falle (Annal. d'hyg. publ. T. 38, p. 390).

im Auge behalten, dass ein Theil der Säure in die Knochensubstanz eingegangen sein kann und Versuche von Ludwig und A. zeigen, dass auch nach Benutzung von arseniger Säure die Knochen arsenhaltig gefunden werden. Allerdings haben dann wieder Brouardel und Pouchet gezeigt, dass bei jugendlichen Individuen das Arsen sich besonders im Muskel, der Leber, den Nerven, weniger im Knochen, Knorpel und der Hornhaut localisire (siehe §. 425). Bei einer Frau, welche 6 Tage lang je 10 Tropfen Fowler'sche Solution genommen, fanden dieselben Autoren in 100 cc. Milch 1 Milligr. Arsen. Ueber die Vergiftung mit Milch einer Amme, welche Arsen genommen hatte, berichten dieselben Autoren in den Annales d'hyg. publ. Jg. 1885, p. 70. Im Inhalte von Vesicatorblasen eines mit Arsen Vergifteten hat man das Gift nachgewiesen.

§. **429. Mögliche Irrthümer.** Kaum ein Gift existirt, bei dem so geringe Mengen genügen, die Gegenwart sicher festzustellen, als das As. Unsere Litteratur hat eine Reihe von Fällen, in welchen in Leichentheilen 10, selbst 22 Jahre nach dem Tode As darzuthun war [1]). Gerade aber dieser Umstand, so glücklich er auf der einen Seite ist, kann dennoch auf der anderen Seite für den Beweis stattgehabten Verbrechens nachtheilig ausgebeutet werden. Es darf nicht geleugnet werden, dass *zufällige Anwesenheit von Arsen im Körper möglich*, ohne dass sogleich an eine durch dasselbe geschehene Vergiftung gedacht werden könnte. Es wird zugestanden, dass in den lebenden Körper gelangte Arsenmengen zum Theil sehr schnell wieder theilweise aus dem Körper entfernt werden, indessen gilt dies doch nur von verhältnissmässig kleinen Bruchtheilen des gesammten zugeführten Quantums. Bei Hunden, die einer beabsichtigten Vergiftung mit arseniger Säure nicht erlagen, konnte man noch 17 Tage [2]) nach der Einführung in den Körper Arsen im Harne nachweisen. Die später zu citirende Arbeit Kirchgässner's erwähnt eines Falles, in welchem bei chronischer Arsenvergiftung beim Menschen noch 6 Wochen, nachdem die Zufuhr des Arsens abgeschnitten war, dasselbe im Harne und noch weitere 2 Wochen in den Faeces nachweisbar blieb. Auch Warfvinge und Jolin fanden, nachdem ein Patient schon 16 Tage mit dem Gebrauch von Sol. Fowleri aufgehört hatte, in der Leber noch viel Arsen. Arsenhaltige Medicamente, selbst wenn sie Tage lang vor dem Tode genossen werden, könnten zunächst schon zu Irrthümern veranlassen [3]). Andererseits ist auch nicht zu läugnen, dass sich in den Nahrungsmitteln, die dem Menschen zu Gebote stehen, kleine Mengen von Arsen vorfinden können. Pflanzen, einem arsenhaltigen Boden entsprossen, werden von diesem Stoff in sich aufnehmen und es werden gerade diejenigen Theile, in denen der grösste Gehalt an Phosphaten vorhanden, d. h. die nahrhaftesten (vor Allem die Samen), als diejenigen bezeichnet werden müssen, in denen die grösste Menge aufgespeichert ist [4]). Auch arsenhaltiges Wasser könnte als Trinkwasser Be-

---

[1]) Arch. f. Pharm. Bd. 75, p. 150, Zeitschr. f. Med., Chir. u. Geburtsh. N. F. Bd. 6, p. 524.

[2]) Buchner a. a. O. Vergl. auch Schaeffer — Chem. Ctrbl., Jg. 1858, p. 168.

[3]) Besondere Aufmerksamkeit dürfte die Kakodylsäure in Anspruch nehmen, — vergl. Jocheim („Ueber chronische Hautkrankheiten und ihre Behandlung“ — Darmstadt), welche die gewöhnlichen giftigen Eigenschaften der Arsenverbindungen nicht theilt, so dass z. B. täglich 0,25—0,3 Grm. des Mittels eine Zeit lang ertragen werden. Renz (Deutsches Arch. f. klin. Med., Bd. 1, H. 2, p. 235). Chomse: „De ratione qua se habeant oxydum atque acidum kakodylicum in organismo animalium disquisitiones“. Diss. inaugural. Dorpati 1859, Lebahn, „Ueber die Wirkung der Kakodylsäure“, Rostock 1868, Schulz im Arch. f. exper. Pathol. und Pharm., B. 11, p. 131 und Husemann im Jahresb. f. Pharm. und Toxicol. Jg. 1886, p. 426.

[4]) Vergl. Arch. f. Pharm. Bd. 67, p. 57 und 196.

nutzung gefunden haben und zwar nicht allein ein solches, welchem dieser Stoff durch die in die Erde sickernden Abfälle chemischer Laboratorien[1]) oder von Fabriketablissements zugeführt worden[2]). Viele Mineralwässer setzen allmählig einen ockerigen Niederschlag ab, in dem man Arsen findet[3]). Endlich wäre an den Arsengehalt der SO^4H^2 und HCl und mancher mit ihnen dargestellten Chemikalien (Weinsäure, Citronensäure, Soda, Glycerin, Chloroform) und an die bekannte Beigabe von As zum Viehfutter zu erinnern, die das Fleisch arsenhaltig macht[4]).

§. 430. Besonders beachtenswerth ist der Umstand, dass ein Arsengehalt in vielen Erdschichten und dem diese durchdringenden Wasser vorhanden sein kann, für den Fall, dass eine **Untersuchung schon bestatteter Leichen** angeordnet wird. Es ist hier nöthig, wenn in solchem Falle As gefunden wird, nachzuweisen, ob in der umgebenden Erde ebenfalls von dem Gifte vorhanden oder nicht. Da es denkbar wäre, dass in die unmittelbar unter dem Sarge oder dessen Ueberbleibseln gelegenen Erdschichten allmählig arsenhaltige Flüssigkeiten, welche der Leiche ihren Gehalt verdanken, eingedrungen wären, andererseits aber auch das Arsen, welches sich in den Ueberbleibseln der Leiche nachweisen liess, aus höheren Erdschichten entstammen könnte, aus denen es durch die eindringende Feuchtigkeit in die Tiefe geführt worden, so muss man, wie schon gesagt, auch oberhalb des Sarges eine Probe der Erde untersuchen und in zweifelhaften Fällen wird es nothwendig, einige Fuss weit seitlich aus derselben Erdschicht, in die der Sarg ursprünglich eingebettet worden, besondere Proben zu entnehmen und zu prüfen. Zu fragen ist auch, ob nicht in den Boden eindringendes Regenwasser As herbeigeführt haben könnte. Sind Sodafabriken in der Nähe, die mit unreiner Schwefelsäure arbeiten, so kann durch diese ein Gehalt der atmosphärischen Niederschläge an Arsenchlorid bedingt werden (vergl. Sonnenschein). Allerdings machen Garnier und Schlagdenhauffen darauf aufmerksam, dass, wenn As in einer Bodenmischung vorkommt, es sich meistens in sehr schwerlöslicher Verbindungsform, an Kalk und Eisenoxyd gebunden, finden wird und dass selbst das von Aussen mit Regen etc. eindringende As bald sehr schwerlösliche Verbindungen eingeht, dass deshalb die Gefahr einer Einführung von As in Leichen nicht gross sei. Aber vollkommen geläugnet kann doch wohl die Möglichkeit derselben nicht werden. Ludwig und Mauthner machen mit Recht darauf aufmerksam, dass die Löslichkeit schon eine andere ist, *wenn NH^3 und Wasser zugleich vorhanden.* Man prüfe also, wenn man im Boden As-Verb. aufgefunden hat, wie ihr Verhalten gegen NH^3halt. Wasser (Wiener kl. Wochenschr. Jg. 1890, No. 36). Endlich ist wohl zu beachten, ob nicht der Sarg mit arsenhaltigem Ocker oder dergleichen angestrichen worden[5]).

Es sei hier schliesslich bemerkt, dass aber auch der umgekehrte Fall nicht ausser Acht gelassen werden darf, *dass nämlich ursprünglich in einer Leiche gewesenes Arsen aus dieser fortgeführt sei.* Ein Ausgelaugtwerden mittelst durchsickernden Wassers wäre allenfalls denkbar. Weniger wahrscheinlich ist es, dass alles As bei der Verwesung als AsH^3 entweichen könne, trotzdem mehrfach nachgewiesen wurde, dass aus arsenhaltigen

---

[1]) Einen solchen Fall führt z. B. Fresenius an.
[2]) Vergl. Vierteljahrschr. f. ger. Med. Jg. 1864.
[3]) Vergl. Arch. f. Pharm. Bd. 78. p. 129. Ueber den Arsengehalt des Alexisbader Wassers siehe Arch. f. Pharm. Bd. 52, p. 268, über Wildunger ibid. p. 263, über Driburger und Liebensteiner ibid. Bd. 51, p. 145, über Pyrmonter ibid. Bd. 74, p. 19.
[4]) Sonnenschein im Arch. f. Pharm. Bd. 3 (3. R.), p. 455.
[5]) Fresenius Ztschr. f. anal. Chem. B. 6, p. 195 (1867).

Leichentheilen sich AsH^3, resp. flüchtige As-Verbindungen entwickeln[1]) und schon während man sie zur Untersuchung im Laboratorium hat, einen Verlust bedingen können. Eine interessante Studie hierüber hat Hamberg im Jg. 1886 der Pharm. Ztschr. f. Russl. veröffentlicht. Er hat durch Jahre Leichentheile, welchen er As^2O^3 zugesetzt hatte, in Fäulniss erhalten, indem er durch Aspirationsvorrichtungen die flüchtige As-Verb. fortleitete, und berechnet, dass innerhalb 10 Jahren ca. 45 % verflüchtigt, ca. 55 % in Arsensäure umgewandelt worden ist. Tardieu-Roussin sind der Ansicht, dass sich in der Leiche arsensaures Ammoniak bilde, welches durch eindringendes Wasser fortgeführt werde. Aber es wird auch Schwefelarsen entstehen können, welches in ammoniakalischen Flüssigkeiten leichtlöslich ist. Allerdings wird auch umgekehrt eine Bildung von As^2O^3 aus Schwefelarsen während der Fäulniss von Ossikowsky angenommen.

§. **431.** Hat der Chemiker die Gegenwart von Arsen in einer ihm übergebenen Substanz dargethan, dann wird die nächste Frage, deren Beantwortung man von ihm verlangt, die sein, **ob das Gift in so grosser Menge vorhanden, dass dadurch schädliche Einflüsse ausgeübt werden konnten.** Allerdings wird hierauf nicht immer mit ja oder nein geantwortet werden können. Nicht selten wird man sich damit begnügen müssen, eine quantitative Bestimmung vorzunehmen und die gefundene Menge anzugeben. Man wird in zweifelhaften Fällen die Menge von As zu ermitteln suchen, welche durch gewisse Nahrungsmittel, Wasser etc. zugeführt werden konnte; damit hört die Competenz des Chemikers auf. Der Arzt muss dann darüber urtheilen, ob Symptome nachweisbar, aus denen auf wirkliche Vergiftung geschlossen werden kann, und dem Richter bleibt es überlassen, zu untersuchen, ob das Gift absichtlich gereicht wurde oder zufällig in die fraglichen Gemenge gelangte.

Im Auge muss man ferner noch behalten, dass auch Fälle vorgekommen sind, wo behauptet wurde, *das in einer Leiche gefundene Arsen sei* **erst nach dem Tode eingeführt** worden. Von Interesse ist hier zu erfahren, ob, wo letzteres der Fall, nach dem Tode eine Verbreitung des As in den Leichentheilen erfolge. Sutton hat an Leichen von Hunden, die er 3 Tage bis 3 Monate beerdigt sein liess, Versuche zur Beantwortung dieser Frage angestellt und gefunden, dass arsenige Säure sich vom Magen aus in allen Leichentheilen (namentlich Leber) bis ins Hirn hin ausbreitete und dass es in diesem am reichlichsten in der am längsten eingescharrt gewesenen Leiche gefunden werde.

§. **432**. Ich möchte hier noch in Bezug auf die chronischen Arsenvergiftungen, namentlich solche, die durch den **Aufenthalt in mit arsenhaltigen Farben decorirten Räumen** bedingt sind, ein paar Worte anschliessen. Es sind anfangs namentlich die als Scheele'sches und Schweinfurter Grün bekannten grünen Farben als höchst schädlich erkannt, neuerdings aber kommen sie in der Praxis seltener vor, dafür um so mehr rothe, rothbraune, graugrüne As-haltige Farben[2]). In der Mehrzahl der Fälle, wo

---

[1]) Entwickelung von Arsenwasserstoff unter Einfluss von Pilzen siehe Giglioli in der Gaz. chim. 1881, p. 249 und Bischoff in der Vjschr. f. ger. Medicin, B. 37, p. 163 und Jahresb. f. Pharm. u. Toxic. Jg. 1886, p. 4, Gosio „Azione d. alc. Muffe sui comp. fissi d'Arsenico" 1892 und „Sul. Ric. dell' Arsenico po mezze di alc. Muffe" 1892, Sanger Proc. of the Americ. Acad. of Arts and Sc. V. 29, p. 112 (1894). Letztere Arb. behandelt die chron. As-Vergiftung durch Tapeten etc. eingehend.

[2]) Vergl. hierüber auch Oppenheim im „Neuen Jahrb. f. Pharm.", Jg. 1860, p. 29, wo ein hierher gehöriger Fall chronischer Arsenvergiftung mitgetheilt wird; ferner „Untersuchungen über die Gefahren, welche durch die Anwendung des Schweinfurter Grüns etc. verursacht worden" von Chevalier. Deutsch von Artus — Weimar 1860.

diese Farb. üble Folgen veranlasst haben, hat man es mit Tapeten oder Wänden zu thun, auf welche die Farbe als Wasserfarbe aufgetragen [1]). Es ist unvermeidlich, dass nicht allmählig ein Theil der Farbe sich mechanisch ablöse. Der Staub eines mit Schweinfurter Grün decorirten Zimmers wird mehr oder minder viel von diesem Gifte enthalten. Will man darüber Gewissheit haben, so braucht man nur einige reine Teller aufzustellen und nach einigen Tagen oder Wochen den auf sie gefallenen Staub zu sammeln und zu untersuchen. Sind die Wände eines solchen Raumes auch zu gleicher Zeit feucht, so nimmt man oft einen unangenehmen knoblauchartigen Geruch wahr, als dessen Ursache man durch chemische Zersetzung unter Einfluss von Pilzen etc. entstandenes *Arsenwasserstoffgas* bezeichnet. Letzteres soll unter Einfluss der Feuchtigkeit, des Kalkes der Wand und der organischen Substanzen, mit deren Hülfe die Farbe fixirt worden (Leim, Gummi etc.), entstehen. Den Nachweis, dass hier in der That Arsenwasserstoff die Ursache der Erkrankung sei, glaubten, nachdem schon mehrere von Kirchgässner [2]) beschriebene Fälle es wahrscheinlich gemacht, Fleck [3]) und Hamberg [4]) geführt zu haben. Selbst dort, wo auf einer Wand Scheele-sches Grün in Form von Oelfarbe aufgetragen, soll Entstehung von Arsenwasserstoff möglich sein [5]). Gosio hat dann durch Culturversuche mit Aspergillum glaucum und virens, Mucor Mucedo und namentlich Penicillium brevicaule (den Saccardo in altem Papier nachwies) festgestellt, dass diese Pilze es sind, welche aus arsenhaltigen Mischungen flüchtige Arsenverbindungen abscheiden. Er erkannte ferner, dass dabei Feuchtigkeit, eine Temp. von 15—35°, reichliche Sauerstoffzufuhr, ein Nährboden mit Kohlehydraten günstig wirke, dass ein grösserer Gehalt an As den Process verlangsame, der günstigste Gehalt 0,01—0,05 % As sei. Aber Gosio und nach ihm Sanger tragen Bedenken, die entstehende flüchtige Substanz als Arsenwasserstoff anzusehen. Gosio meint, ein organisches Derivat des Arsenpentoxydes erkannt zu haben, welches namentlich durch seinen knoblauchartigen Geruch scharf charakterisirt sei.

Praktisch sehr wichtig ist bei diesen Versuchen, *dass ihnen zufolge Tapeten mit geringem Gehalt an As ebensogut, ja noch besser die giftige flüchtige Verbindung liefern, wie solche mit grösserem Gehalt.*

§. **433.** Zur **Abscheidung** [6]) des Arsens aus Gemengen mit organischen Stoffen sind schon früher die Meth. I, VII, IX (Chittenden und Donaldson), XI und XII (§. 418) empfohlen, von denen I und XI sich ergänzen. Beide Methoden liefern uns dasselbe als Arsensäure, ebenso IX, während wir es nach VII als Arsenchlorid erhalten.

Vollständige Oxydation ist aber bei XI nur möglich, wenn man Ueberschuss von salpetersaurem Salz anwendet, und ein solcher

---

[1]) Bei Untersuchung von Tapeten beachte man, dass in Zimmern oft mehrere Tapeten über einander geklebt sind und dass nicht gerade immer die oberste den Arsengehalt zu haben braucht. Auch daran ist zu denken, dass Tapezierer mitunter, um Wanzen etc. abzuhalten, Tapeten mit arsenhaltigem Kleister befestigt haben.

[2]) Vierteljahrschr. f. gerichtl. Med. Bd. 9 (N. F.), p. 96.

[3]) Zeitschr. f. Biologie, Bd. 8, p. 444.

[4]) Nord. Med. Arch. 1874. Bd. 6, No. 3. Vergl. die obencitirte Arbeit Gosios.

[5]) Vergl. Jahresb. d. Pharm. 1874.

[6]) Vergl. auch Garnier, „Expériences sur la Recherche toxicologique de l'Arsenic". Thèse Nancy 1880 und Beckurts im Arch. f. Pharm. Jg. 1884, H. 17.

ist auch deshalb nöthig, weil sonst die organische Substanz reducirend einwirken, As durch Verflüchtigung verloren gehen könnte. Im Rückstande nach dem Verpuffen bleibt, wenn Kali- oder Natronsalpeter angewendet worden, ein Theil dieser Salze, wie gesagt, unzersetzt, ein anderer findet sich zu salpetrigsaurem Salz reducirt. Beide müssen, soweit möglich, entfernt werden, bevor man das As durch H^2S fällen kann, weil letzterer durch sie wie durch Chlor und seine Sauerstoffverbindungen zersetzt wird. Man erhitzt mit überschüssiger SO^4H^2 den in wenig Wasser gelösten Rückstand der Verpuffung so lange, bis keine Dämpfe von Salpetersäure etc. mehr entweichen. Aber auch so bleibt, was nicht allzuviel schadet, ein kleiner Rest von NO^3H. Der hier bleibende Rückstand wird in mindestens 10 Volumen destillirten Wassers gelöst und kann nun, wie in §. 420 beschrieben, mit H^2S behandelt werden. Die dort angezeigten Gesichtspunkte sind, mit Ausschluss der auf organische Beimengungen bezüglichen, auch hier maassgebend. Wenn einzelne Chemiker die Befürchtung laut werden liessen, dass beim Erhitzen mit der conc. SO^4H^2 As verflüchtigt werden könne, so hat Fresenius dargethan [1]), dass dieselbe ungerechtfertigt ist, so lange nicht Dämpfe von SO^4H^2 entweichen.

Hat man die Meth. VII, namentlich in der von Liebig, Ludwig, Kaiser und Fischer aufgestellten Form benutzt, so kann das salzsaure Destillat, nachdem es genügend mit Wasser verdünnt worden, direkt mit H^2S behandelt werden.

§. **434.** Die **Behandlung mit Schwefelwasserstoff** liefert uns einen *blass- bis citronengelben Niederschlag,* der *Schwefelarsen* und Schwefel enthält und der auch (Meth. I) mehr oder minder verunreinigt sein kann mit schwefelhaltigen organischen Stoffen von unbekannter Zusammensetzung. Wären Zinn oder Kadmium zugegen gewesen, so würden auch diese als gelbe Niederschläge gefällt sein. Namentlich unsicher machen der mitgefällte Schwefel und die ihn begleitenden organischen Stoffe das Urtheil, da sie oft mit einer Farbe präcipitirt werden, die der des Schwefelarsens ähnlich ist.

§. **435.** **Forts.** Um den Zeitverlust bei der Fällung mit H^2S zu vermeiden, haben Wöhler (a. a. O.), später Fresenius und Babo (a. a. O.) und Hager empfohlen, *vor dem Einleiten von Schwefelwasserstoff die Arsensäure zu arseniger Säure zu reduciren.* Die erstgenannten Autoren brachten zu diesem Zweck SO^2 in Vorschlag, die man im Gaszustande, oder, wo viel freie Säure in der Flüssigkeit zugegen ist und eine Vermehrung der in der Flüssigkeit vorhandenen Salze nicht schädlich werden kann, durch saures schwefligsaures Natron einführt. Jedenfalls ist es auch hier rathsam, schon vor der Einwirkung der SO^2 alles freie Cl und seine Oxyde, ebenso die Salpetersäure und salpetrige Säure möglichst zu entfernen und das Einleiten der Säure, wenn man sie im Gaszustande anwendet, so lange fortzusetzen, bis die Flüssigkeit gesättigt ist. *Später*

---

[1]) Ztschr. f. anal. Chem., Bd. 6, p. 200.

muss vor dem Einleiten des H^2S die SO^2 möglichst vollständig wieder ausgeschieden werden, weil sonst die gegenseitige Zersetzung von H^2S und SO^2 im Niederschlage viel Schwefel anhäuft[1]. Hager versetzt die mit HCl und Kaliumchlorat zerstörte Flüssigkeit mit neuer Salzsäure und Eisenchlorür und destillirt Chlorarsen ab, verbindet also Meth. I und VII. Da die arsenige Säure und Chlorarsen *leicht und schnell* durch H^2S als *Schwefelarsen* präcipitirt werden, so kann man, nachdem die Flüssigkeit vollständig mit ersterem gesättigt ist, nach kurzer Zeit filtriren. *Dieses Schwefelarsen hat eine schön citronengelbe Farbe.* Uebrigens ist, wenn man nur die gehörige Zeit anwenden kann, eine Behandlung mit SO^2 etc. in den wenigsten Fällen direkt zu verlangen. Empfehlenswerth dürfte sie dort sein, wo sich in der Flüssigkeit viel Eisenoxyd befindet (etwa aus Kirchhofserden herrührend oder als Antidot — Eisenoxydhydrat — angewendet). Kochen mit SO^2 Säure bei Gegenwart von HCl verwandelt das Eisenoxyd in Oxydul und es fällt somit die Quelle für den freien Schwefel fort.

Besser wäre hier aber auch noch obige Mod. des Hagerschen Verfahrens, wo man das Arsen als Chlorarsen abdestillirt.

§. **436. Weiterer Nachweis des As.** Wir wollen zunächst den Fall behandeln, dass der durch H^2S entstandene Niederschlag von metallischen Verbindungen nur Schwefelarsen enthält.

Dieses soll zunächst wiederum zu einer löslichen Verbindung umgewandelt, dabei aber der mitgefällte Schwefel und die begleitenden organischen Stoffe möglichst unschädlich gemacht werden. Man erreicht dies durch Oxydation, bei der Salpetersäure, Brom u. dergl. angewendet werden. Zu dem beabsichtigten Zweck hat man verschiedene Wege eingeschlagen.

A. *Oxydation durch Verpuffen.* Der Niederschlag wird ausgewaschen, möglichst vollständig vom Filter abgeschabt oder besser in Aetzammoniak gelöst, dann wird mit etwas kohlensaurem Natron (etwa gleiche Theile) und etwa dem doppelten Gewichte an salpetersaurem Natron gemengt und getrocknet, das trockene Gemenge in einem Porzellantiegel verpufft. Oder besser, man übergiesst den Niederschlag in einer Porzellanschale mit stärkster Salpetersäure, dampft zur Trockne ab, benetzt aufs Neue mit Salpetersäure, verdampft wieder und wiederholt diese Operationen, bis ein hellgelb gefärbter Rückstand bleibt, den man mit Aetznatron neutralisirt, dann mit kohlensaurem und salpetersaurem Natron mengt und verpufft. In allen Fällen muss später durch Erhitzen mit Schwefelsäure die Salpeter- und salpetrige Säure fortgeschafft werden (cfr. §. 433).

---

[1]) Garnier räth stets, auch wenn kein As zu erwarten ist, vor Behandl. mit H^2S mit SO^2 zu reduciren. Uebrigens wird aus Lösungen von Arsensäure, wenn vor der Anwendung von H^2S auf 1 Th. Lösung 2 Th. conc. HCl (1,2) hinzugesetzt wurden, As vollständig gefällt und es bleiben dann event. Pb, Bi, Sb und andere Metalle in Lösung.

B. *Oxydation auf nassem Wege.* Wenn nur sehr kleine Mengen des Niederschlages zur Verfügung stehen, oder noch auf andere Metalle untersucht werden soll, wird der Rückstand auf dem Filter mit Aetzammoniakflüssigkeit oder Ammoniumcarbonatlösung behandelt. Die Sulfurete des Arsens, ein Theil der organischen Stoffe und des freien Schwefels lösen sich [1]) (während die grösseren Mengen des Sb-, Hg-, Cu-Sulfuretes, sowie Sn-, Au-, Ag-, Bi-Sulfuret ungelöst bleiben). Die braune Flüssigkeit wird mit reiner Schwefelsäure unter Umrühren neutralisirt, dann noch ein Ueberschuss letzterer Säure (etwa das Zweifache der bereits verbrauchten Säuremenge) zugesetzt und in einer Porzellanschale erhitzt, indem man von Zeit zu Zeit unter Umrühren einige Ctgr. gepulverten salpetersauren Natrons zumischt. Das Erhitzen wird so lange fortgesetzt, bis Alles gelöst worden und bis bei mindestens 170° die Flüssigkeit eine Zeit lang farblos oder hellgelblich geblieben. Es soll auch hier möglichst wenig Salpetersäure in der Lösung sein [2]). Fresenius (a. a. O.) lässt die Oxydation mit rauchender NO^3H und SO^4H^2 ausführen. Die NO^3H muss jedenfalls concentrirt sein, weil sonst der Schwefel leicht zu grösseren Massen zusammenschmilzt, die der Oxydation lange Zeit widerstehen.

C. Der Schwefelarsenniederschlag (nicht seine Ammoniaklösung) wird in einer Kochflasche mit Wasser übergossen und nach und nach tropfenweise mit *Brom* versetzt, bis er sich gelöst hat. Aus der Lösung ist durch vorsichtiges Erwärmen der Ueberschuss des Broms zu entfernen.

Die auf die eine oder andere Weise vorbereitete Flüssigkeit kann direkt zu Versuchen im Marsh'schen Apparate, ebenso zur Ermittelung des Arsens nach dem Verfahren von Reinsch benutzt werden.

Will man den Niederschlag in *reines Schwefelarsen* umwandeln, so fällt man aus der filtrirten Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff (vergl. Fresenius a. a. O.). Dieser Niederschlag ist löslich in Lösungen von Schwefelalkalien, Schwefelammonium, frisch gefällt, auch in warmer Lösung von saurem schwefligsaurem Kali (Antimonsulfür und Zinnsulfid nicht), ferner in Aetzammoniakflüssigkeit und Alkalilaugen, sowie in den wässrigen Lösungen der kohlensauren Alkalien und des kohlensauren Ammoniaks. Aus den Lösungen in Schwefelalkalien, Schwefelammonium, Aetzammoniak und kohlensaurem Ammoniak etc. scheidet sich beim Neutralisiren mit einer Säure wieder gelbes Schwefelarsen ab. Schwefelarsen, in Kalilauge gelöst und mit Kupferoxyd gekocht, giebt eine Lösung von arsenigsaurem Kali, die, nachdem man das Schwefelkupfer und überschüssige Kupferoxyd

---

[1]) Will man vermeiden, dass sich Spuren von Kupfer und anderen Metallen mit lösen, so ersetze man das Ammoniak durch Kalilösung (vergl. Wiggers in Canstatt's Jahresbericht f. Pharm., Jahrg. 1864, p. 165).

[2]) Vergl. Meyer in Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 66, p. 237. Bei der Untersuchung namentlich nach der Methode von Marsh dürften kleine Mengen von NO^3H meistens nicht schaden, indessen ist es doch, besonders wenn nur geringe Mengen von Arsen zu erwarten sind, zu empfehlen, die NO^3H zu entfernen. Vergl. Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem. Jahrg. 2, p. 389.

abfiltrirt hat, zu weiteren Versuchen z. B. im Marsch'schen Apparate benutzt werden kann. Eine Lösung des Schwefelarsens in Aetzammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, giebt einen Niederschlag von Schwefelsilber. Alles Arsen wird zu arsenigsaurem Silberoxyd, welches nach dem Filtriren und genauem Neutralisiren des freien Ammoniaks mit Salpetersäure als gelber Niederschlag fällt. Salzsäure von gewöhnlicher Concentration löst das Schwefelarsen nicht (Schwefelantimon und Schwefelzinn sind in der Wärme löslich).

§. **437. Um das Arsen weiter zu constatiren,** bedient man sich folgender Methoden:

I. Ermittelung nach der Methode von Marsh-Berzelius. Ich gebe diese Methode mit den Cautelen, die man augenblicklich für dieselbe als unerlässlich erkannt hat.

Sie beabsichtigt, das Arsen in Substanz vorzuführen und beruht auf folgenden Principien:

1) In Flüssigkeiten, welche das Arsen als Arsensäure, arsenige Säure oder in Form der löslichen Salze dieser Säuren enthalten, wird durch Wasserstoff im statu nascendi das Oxyd des Arsens reducirt.

2) Wasserstoff und Arsen, wenn beide im statu nascendi auf einander wirken, verbinden sich zu gasförmigem oder festem Arsenwasserstoff; es entweicht ein beträchtlicher Theil als gasförmiger Arsenwasserstoff.

3) Gasförmiger Arsenwasserstoff wird, wenn er durch eine (an einer Stelle) glühende Glasröhre geleitet wird, zersetzt, metallisches Arsen legt sich an die kälteren Theile des Rohres als spiegelnder oder brauner Ueberzug. Ein Gemenge von Arsenwasserstoff und Wasserstoff an der Luft entzündet, verbrennt zu Wasser und Arsen, welches letztere, erst nachdem aller Wasserstoff oxydirt, zu arseniger Säure oxydirt wird. Wird letztere Oxydation durch Abkühlung, etwa durch eine in die Flamme gebrachte Porzellanplatte gehindert, so kann auch hier ein Beschlag von metallischem Arsen erzielt werden.

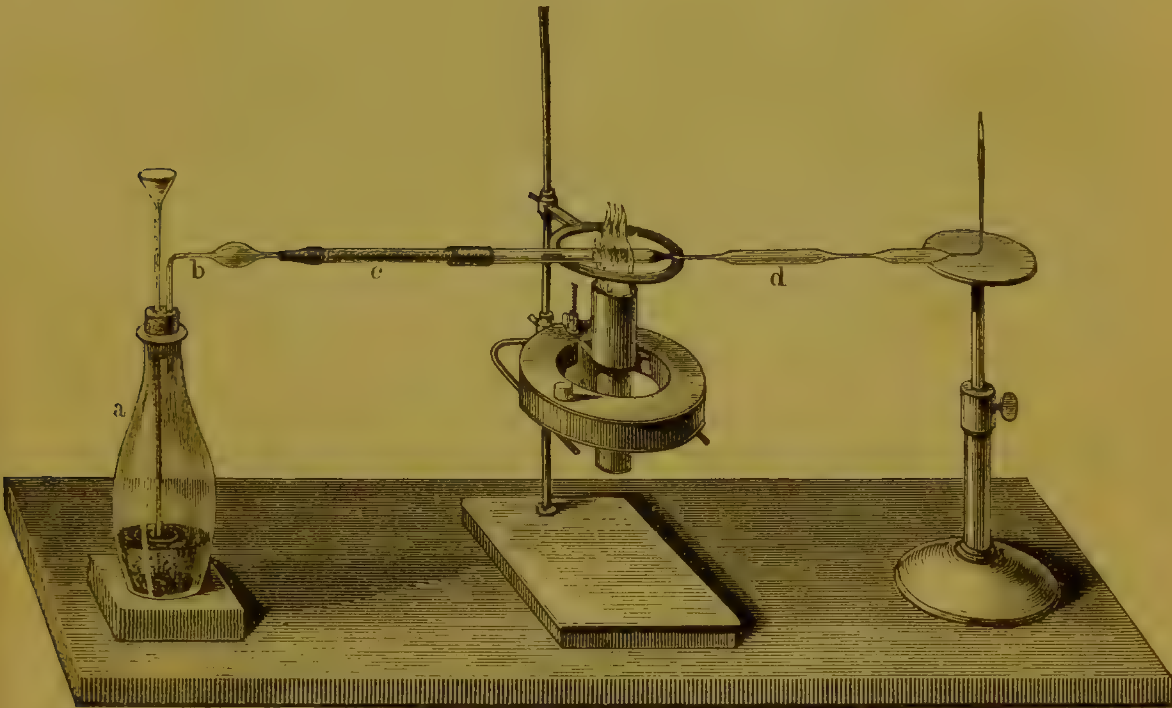
Folgende sind die Einzelheiten des Versuches. Als Quelle des Wasserstoffs dient reines grob gepulvertes Zink [1]) (Roussin und

---

[1]) Man kann das Zink *vor* dem Zumischen der arsenhaltigen Flüssigkeit platiniren oder versilbern, d. h. mit einem schwachen Ueberzuge von metallischem Platin etc. versehen und man wird dadurch eine sehr beschleunigte Gasentwickelung und, nach Bernstein, eine fast völlige Verflüchtigung des Arsens als Arsenwasserstoff erreichen. (Das Zink wird mit verd. Säure übergossen, der einige Tropfen Platinchlorid- oder Silbernitratlösung zugesetzt sind. Nach Beginn stürmischer Gasentwickelung wird die Säure entfernt und das Zink mit Wasser abgewaschen.) Leitet man das Gasgemenge, welches mit so vorbereitetem Zink im Marsh'schen Apparate entsteht, in eine Lösung von Silbernitrat (1 : 6), so wird Silber reducirt und das Arsen findet sich als arsenige Säure in der überstehenden Flüssigkeit, aus der es als Schwefelarsen gefällt, oder mit Chamaeleon titrirt werden kann. B. empfiehlt, die Arsen haltende Lösung nach und nach in kleinen Portionen in den Apparat zu bringen und versilbertes Zink anzuwenden. Unterlässt man diese Vorsichtsmaassregeln, so erhält man lange nicht alles Arsen und die quant. Best. wird, wie ich früher, dann Draper und Thiele bewiesen, ungenau. *Niemals* darf man, nachdem schon die Arsenwasser-

Draper empfehlen Magnesium) und verdünnte Schwefelsäure (1 : 8). Man bringt dieselben in eine ziemlich geräumige Flasche (Fig. 6 a), die höchstens zu einem Drittel davon angefüllt wird und die mit einem doppelt durchbohrten Korke versehen ist. Durch letzteren geht ein Trichterrohr, sowie ein zweites, knieförmig gebogenes Rohr b, welches man entweder unterhalb der knieförmigen Biegung oder hinter derselben ein- bis zweimal kugelförmig erweitert. Das andere Ende des knieförmigen Rohres ist luftdicht in einem Chlorcalciumröhrchen c befestigt. Otto lies das Chlorcalciumrohr nur in der

Fig. 6.



hinteren Hälfte mit Chlorcalcium, in der vorderen Hälfte mit Aetzkali in Stücken füllen, um die mit fortgerissene SO^4H^2 zu neutralisiren (und entstandenen H^2S zu binden [1]), welcher die so sehr genaue Probe mit Silbersalz, von der weiter unten die Rede sein soll, trügerisch macht). Es ist aber nur dort diese Anwendung von Aetzkali zulässig, wo man sicher ist, dass kein Antimon vorhanden

stoffentwickelung im Gange ist, noch Platinchlorid zusetzen. Bernstein, „Ueber Arsenwasserstoffgas", Diss. Rostock 1870, hat gefunden, dass dann durch Fällung von Platinarsen bis 50 % des vorhandenen Arsens verloren werden können. Die Reinigung des Zinkes von Arsen erreicht man durch Schmelzen desselben unter Zusatz von NH^4-, Mg- oder Pbchlorid. Arsen verflüchtigt sich als Chlorarsen.

[1]) Wie Kolbe nachgewiesen hat, wird, wenn bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Zink eine Temperatur über 30° C. eintritt, ein Theil der Schwefelsäure zu Schwefelwasserstoff reducirt. (Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 119, p. 174.)

(vergl. Antimon) oder wo man Arsenwasserstoff allein constatiren will [1]). Antimonwasserstoff wird durch Kali zerlegt. — An der anderen Seite des Chlorcalciumrohres befestigt man ein etwa $^1/_2$ Meter langes Glasrohr d aus *arsen-* und *bleifreiem*, möglichst schwer schmelzbarem Glase 5—7 Millimeter im Lichten und $1^1/_2$ Millimeter dick im Glase (Fig. 7). Dieses Rohr ist dazu bestimmt, das Gasgemisch so weit zu erhitzen, dass der Arsenwasserstoff zersetzt wird. Es muss genügend unterstützt werden, damit es sich beim Erhitzen nicht biegt. An seinem äussersten Ende wird es in eine feine Spitze ausgezogen. Otto lässt das Rohr unmittelbar hinter der Stelle, die er erhitzen will, also dort, wo sich das reducirte Arsen anlagern soll, vorher verengen (Fig. 8), und Draper an der verengten Stelle ein Bündel von 10 bis 12 Platindrähten (Andere lassen platinirten Asbest, Vitali einen Glasstab) einschieben. Das Erhitzen geschieht mit einer Argand-schen Lampe, oder dem Bunsen'schen Brenner. Die Röhre muss an der erhitzten Stelle deutlich rothglühend sein. Die Zusammenstellung des ganzen Apparates ist aus Fig. 6 ersichtlich. Selmi

Fig. 7.



Fig. 8.



lässt die Einschnürungen 25 Ctm. von einander entfernt sein, umwickelt das zwischen denselben befindliche Rohrstück mit Rauschgold und erhitzt die ganze Strecke. Die Einschnürung hinter der erhitzten Rohrstrecke kühlt er mit Wasser. Man hat sich, wie schon früher gesagt, zu überzeugen, dass Zink und Schwefelsäure rein sind, was dadurch geschieht, dass man eine halbe Stunde lang Wasserstoff entwickelt und durch die erhitzte Röhre leitet und erst dann in die Flasche die auf Arsen zu untersuchende Substanz bringt, wenn man nach Verlauf dieser Zeit in der Röhre keinen dunklen Anflug von Arsen findet. Dass die Röhre erst dann erhitzt werden darf, wenn durch Wasserstoffgas alle atmosphärische Luft ausgetrieben, brauche ich wohl kaum zu sagen. Die Gemische von Wasserstoff und atmosphärischer Luft, welche zuerst aus dem Apparate treten, kann man benutzen, um mittelst schwefelsauren Silbers auf Arsen zu prüfen (vergl. weiter unten). Zweckmässig ist es, die Entwickelungsflasche durch ein fast zum Boden derselben reichendes Rohr mit einem Gasometer oder einer zweiten Entwickelungsflasche

---

[1]) Ist viel As vorhanden, so kann, wie Kühn und Säger zeigten, auch ein Theil des AsH^3 zersetzt werden, bei sehr starker Verdünnung mit Wasserstoff dürfte der Fehler sehr klein werden.

[2]) Vergl. auch Vitali Ch. Ctrbl. 1892. II, p. 421, Sanger ib. I, p. 335, Prescott ib. II, p. 335.

zu verbinden, aus denen man nach Belieben *reines* Wasserstoffgas zuführen kann um so den Wasserstoffstrom gleichmässig stark zu erhalten und Verlusten von Arsenwasserstoff vorzubeugen.

Je nach der grösseren oder geringeren Menge des vorhandenen As wird schneller oder langsamer der Anflug von As entstehen. Erst wenn man nach stundenlangem Durchleiten von Gas durch die glühende Röhre keinen Anflug erhalten hat, darf man sicher sein, dass kein As anwesend. Gerade um in letzterem Falle über einen gleichmässigen Gasstrom verfügen zu können, rieth Verrykens in die Entwickelungsflasche ein drittes Glasrohr einzusetzen, durch das man nöthigenfalls reines H eintreten lassen, resp. den App. schon zuvor mit demselben füllen kann.

In den meisten Fällen, wo man in der That mit einer Arsenvergiftung zu thun hat, wird es eines so lange fortgesetzten Durchleitens allerdings nicht bedürfen. Man darf aber nicht unterlassen, zu einzelnen Controleversuchen auf mehreren verschiedenen Stellen des Glasrohres einen Arsenbeschlag hervorzubringen. Die Röhren mit dem Arsenanflug werden gleich nach Beendigung des Versuches zugeschmolzen. Auch kann man versuchen, durch Entzünden des nicht vorher (im Rohre) erwärmt gewesenen Gases und Einbringen einer kalten Porzellanplatte in die Flamme einen Arsenbeschlag zu erzeugen.

Man bedient sich zu letzterem Zweck einer Platte von unglasirtem Porzellan (Bisquit) oder einer Porzellanschale [1]). Wo geringe Mengen von Arsen vorhanden sind, bleibt die Reaction aus. Das Gas darf nicht aus zu enger Oeffnung und in zu starkem Strome austreten. Die Platte wird etwa in die Mitte der Flamme gebracht. Ein und dieselbe Stelle der Platte darf in der Flamme nicht zu lange Zeit bleiben, da sonst die Temperatur soweit steigen kann, dass sich das abgelagerte Arsen wieder verflüchtigt. Vor allen Dingen ist auch hier ein Trocknen des zu entzündenden Gases über Chlorcalcium unerlässlich. Rathsam ist es, wenn sich auf diese Weise Arsenflecken erzielen lassen, von denselben auf verschiedenen Platten Proben hervorzubringen, damit man für spätere Identitätsreactionen genügend Material hat und auch einige derselben übrig behält, die man als **Corpus delicti** der Behörde abliefert.

Wie weiter bewiesen werden kann, dass der Beschlag in der That Arsen sei, soll in §. 438 besprochen werden.

Zuvörderst muss noch einiger Vorsichtsmaassregeln gedacht werden, die für diese Nachweisungsmethode beachtenswerth sind.

Es muss davor gewarnt werden, concentrirte SO^4H^2 in den Apparat zu bringen, *von Anfang an muss eine verdünnte und bereits völlig erkaltete Säure* (1:8) *benutzt und auch später Säure von derselben Stärke nachgegossen werden.* Nimmt die Flüssigkeit allmählig einen grösseren Raum der Flasche ein, so muss der Inhalt in passenden Zwischenräumen, namentlich vor Zusatz der auf As zu prüfenden Flüssigkeit, theilweise entleert werden. Gegenwart von Verbindungen einzelner Metalle (Hg) verhindert die Entwicke-

---

[1]) Unechtes Porzellan ist nicht statthaft.

lung von Arsenwasserstoff. Andere Metalle (Bi) müssen wenigstens durch den Wasserstoff aus ihren Verbindungen reducirt werden, bevor AsH^3 entsteht. Schon vorher habe ich erwähnt, dass wo möglich in der Flüssigkeit keine Salpetersäure und keine salpetrige Säure vorhanden sein soll, und dass Abwesenheit von Cl und seinen Oxyden, auch die grösserer Mengen von HCl und Chloriden[1]) wünschenswerth. Auch schweflige Säure, Sulfurete, Schwefelwasserstoff und einzelne organische Stoffe können von Nachtheil sein. Allerdings hat aber auch Blondlot bewiesen, dass einzelne der letzteren, z. B. Zucker, der Bildung von festem Arsenwasserstoff entgegenwirken. Blondlot räth, falls kleine Mengen von NO^3H zugegen wären, ihren Einfluss durch Zusatz von ein paar Tropfen einer Candiszuckerlösung zu paralysiren.

Hat man eine arsenhaltige Flüssigkeit, so erkennt man das oft schon beim Eintragen derselben in die Entwickelungsflasche, da dann meist ein sehr heftiges Aufschäumen eintritt. Wenn man, um das Aufschäumen zu hindern, nur einige Tropfen Alkohol in die Flüssigkeit zu giessen braucht, so will ich doch ein solches Verfahren nicht empfohlen haben.

Auf die charakteristische blauweisse Färbung der Arsenwasserstoffflamme wurde bereits 1830 von Wackenroder aufmerksam gemacht. Will man sie sehen, so lasse man das Gas aus einer Platinspitze austreten.

Die **Grenze der Empfindlichkeit** der Reaction im Marsh'schen Apparate haben Otto, Jorban u. A. untersucht. Flüssigkeiten, die nur $^1/_{100}$, ja $^1/_{200}$ Milligr. arseniger Säure im cc. enthielten, lieferten bei Anwendung von 80—100 cc. noch einen vollkommen deutlichen Beschlag. Zwenger (a. a. O.) giebt die Grenze der Wahrnehmbarkeit bei 0,1 Milligr. an[2]). Es fand sich, dass die Menge der Flüssigkeit, die auf einmal in den Apparat kommt, wesentlich auf die Reichlichkeit der Entwickelung von Arsenwasserstoff Einfluss ausübt (Otto). Die Flüssigkeit, in der Arsen gesucht werden soll, muss in kleinen Mengen in den Apparat gelangen[3]). (Siehe Anm. zu §. 437, I, 2.) Selmi konnte noch $^1/_{400}$, Becker noch $^1/_{500}$ Milligr. Arsen nachweisen, Chittenden und Donaldson sogar $^1/_{1000}$.

Leitet man ein im Marsh'schen Apparate erhaltenes Ashaltiges Wasserstoffgas in eine Lösung von Goldchlorid, so wird Gold reducirt, indessen nur langsam und Arsenwasserstoff entweicht unzersetzt.

Sehr geringe Spuren von As können noch zum Nachweise gelangen, wenn man das aus dem Marsh'schen Apparate tretende Gas gegen ein mit einer verdünnten Lösung von schwefelsaurem

---

[1]) Ueber die Möglichkeit, dass bei Gegenwart von Salzsäure Zinkchlorid verflüchtigt werde und die daraus entspringenden Nachtheile siehe Wackenroder im Arch. f. Pharm., Bd. 70, p. 14 und Beckurts ib. Jg. 1884, H. 17. Beckurts bezweifelt, dass es sich bei den in Folge stürmischer Entwickelung bei Abwesenheit von As entstehenden Anflügen, welche in Berührung mit Luft schnell wieder verschwinden, um Zn handle. Er zeigt, dass man auch HCl im Marsh'schen Apparate statt der SO^4H^2 anwenden kann (10—15procentige Salzsäure) und dass man deshalb auch die nach Fischer u. A. erhaltenen Chlorarsendestillate (§. 418, VII) direct mit Zn zusammenbringen darf. Die Anwendung eines z. Th. mit Kalihydrat gefüllten Trockenapparates, die für solchen Fall früher empfohlen worden ist, fand B. nicht durchaus nothwendig.

[2]) Siehe auch Frank in der Ztschr. f. anal. Chem., Bd. 5, p. 201.

[3]) Vergl. Otto, „Ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie" und „Ausmittelung der Gifte".

Silber [1]) benetztes Papier treten lässt, oder in eine Lösung von Silbersulfat leitet. Es entsteht in ersterem Falle ein brauner Flecken von reducirtem Silber, in letzterem scheidet sich aus der Flüssigkeit ebenfalls metallisches Silber als schwarzbrauner amorpher Niederschlag ab, während in der Flüssigkeit sich As^2O^3 vorfindet. Filtrirt man das Silber ab und bringt zum Filtrate NH^3 bis zur neutralen Reaction, so fällt gelbes arsenigsaures Silber. Dampft man nach dem Filtriren mit wenig HNO^3 zur Trockne ab, so liefert der event. genau mit NH^3 gesättigte Rückstand rothen Niederschlag von Silberarseniat. Rieckher hat bei 30 Minuten langem Durchleiten durch Silberlösung so noch $^1/_5$ Milligr. As^2O^3 darthun können. Fällt man nach Durchleiten von Arsenwasserstoff den Ueberschuss vorhandenen Silbersalzes durch HCl, so kann man, nachdem man das Chlorsilber abfiltrirt hat, die As^2O^3 im Filtrate mit H^2S darthun. (Siehe Anm. zu §. 437, I, 2.) Ich glaube, dass, wenn bei Anstellung dieses Versuches keine Veränderung des Silbersalzes erfolgt, überhaupt Arsen nicht aufzufinden ist. Dagegen ist zu bemerken, dass, wenn auch diese Methode sehr geeignet erscheint, den *negativen* Beweis zu führen, dass kein As vorhanden, dort, wo Bräunung eintritt, diese nicht ohne Weiteres genügt, um als *positiver* Beweis für die Anwesenheit des Metalles zu dienen. H^2S wird auch eine Bräunung durch Schwefelsilber veranlassen, auch PH^3 und SbH^3 bringen ähnliche Färbungen hervor. Weit empfindlicher ist noch die Reaction des AsH^3, wenn *concentrirte* Lösung von $AgNO^3$ genommen wird.

Poleck [2]) zeigt, dass AsH^3, auf Papier, welches mit *conc.* Silberlösung (1 : 1) benetzt ist, geleitet, einen citronengelben, braunschwarz umrandeten Flecken erzeugt. Dieser reagirt sauer, wenig Salpetersäure verändert ihn nicht, beim Ueberschichten der Säure mit Ammoniak sieht man gelbes Silberarsenit. Wasser macht den Flecken sogleich schwarz. Phosphorwasserstoff verhält sich dem Arsenwasserstoff ähnlich, Antimonwasserstoff färbt das Silberpapier dunkelbraunroth bis schwarz an der Peripherie der betupften Stelle, während der

---

[1]) Man kann auch salpetersaures Silber anwenden, aber mir scheint das schwefelsaure Salz den Vorzug zu verdienen. Reichardt hat 1882 zum Nachweis kleinerer Arsenmengen ein Verfahren empfohlen, welches sich an die früher besprochene Phosphoruntersuchung von Lassaigne-Blondlot anschliesst. Er bringt die auf Arsen zu untersuchende Flüssigkeit nach und nach in ein mit Zink und Säure beschicktes Entwickelungsgefäss und lässt das sich entwickelnde Gemenge von Wasserstoff und Arsenhydrür durch 2 Flaschen mit Silberlösung gehen. Nach Beendigung der Entwickelung von Arsenwasserstoff wird die Silberlösung mit Bromwasser versetzt, welches alles Arsen in Arsensäure verwandelt. Letztere wird später als arsensaure Ammoniak-Magnesia gefällt, eventuell gewogen oder in dieser Form zur Anstellung anderer Arsenreactionen verwendet. Fletscher hat zwischen Entwickelungsgefäss und der ersten Flasche mit Silberlösung noch eine Flasche mit Bleizuckerlösung eingeschaltet, um Schwefel-, Selen- und Tellurwasserstoff auszuschliessen.

[2]) Arch. f. Pharm. Jg. 1884 p. 8, Flückiger ib. Jg. 1889 p. 1, Gutzeit Ph. Ztg. Jg. 1879 p. 263, Marschlawsky Ber. d. d. ch. Ges. Jg. 1891 p. 2269, Lohmann Ch. Ctrbl. Jg. 1892, I, p. 334.

Spiegel derselben nicht oder nur grau gefärbt wird, sauer reagirt und durch Ammoniak geschwärzt wird. Diesen gelblichen Fleck aus Silberpapier erhielt Flückiger bei $^1/_{1000}$ Milligr. As^2O^3. — H^2S giebt nach Poleck gelbgrünen, dunkel umrandeten Flecken, sauer reagirend und mit Wasser langsam schwarz werdend.

Auch in Lösungen von *Quecksilberchlorid* bewirkt Arsenwasserstoff einen Niederschlag. Tränkt man Papier mit einer Lösung von $HgCl^2$, so färbt AsH^3 gelbbraun ($^1/_{500}$ Milligr. As^2O^3).

An die Methode von Marsh schliesst sich eine von *Husson proponirte Modification* an, bei welcher das Arsenwasserstoffgemenge über ein in einer Glasröhre befindliches Körnchen erwärmten Jods geleitet wird. Es entsteht ein krystallinischer Anflug von Jodarsen. Antimonwasserstoff verhält sich dabei dem Hydrür des Arsens analog [1]).

Wie Klobukow nachgewiesen hat (Ch. Ctrbl. Jg. 1890, I, p. 976), kann man den AsH^3 des Marsh'schen Apparates schon bei gew. Temp. durch den Inductionsfunken zersetzen (0,01 Milligr. As ist bei 3—4 Mm. Funkenstrecke und 1,8—2,2 Ampère Stromstärke noch als Spiegel erkennbar).

Wie Thiele (Ch. Ctrbl. Jg. 1890, p. 877) behauptet, könnte man bei gleichzeitiger Anwesenheit von As und Sb ersteres allein als AsH^3 verflüchtigen, wenn man den Marsh'schen Apparat mit electrolytisch abgeschiedenen Eisen und HCl beschickt (Arsen allein lässt sich so nicht gut nachweisen).

Gatehouse und später Johnson haben empfohlen, den Marsh-schen Versuch derart zu modificiren, dass die Reduction (von arseniger oder Arsensäure) in einer Natronhydrat enthaltenden Lösung durch Aluminium geschieht.

Neben der Methode von Marsh und den mitgetheilten Erweiterungen derselben werden noch folgende für die Ermittelung von Arsen aufgestellte Methoden hie und da benutzt.

II. Verfahren von Berzelius mit den von Duflos und Hirsch eingeführten Modificationen. Das (unreine) Schwefelarsen wird in Ammoniakliquor gelöst, die Lösung fast verdunstet, der noch feuchte Rückstand mit entwässertem kohlensaurem Natron gemengt (etwa die doppelte Gewichtsmenge), die Mischung zu kleinen Cylindern geformt, die man bei niederer Temperatur möglichst vollkommen austrocknet. Die Cylinder werden später in einer Reductionsröhre der Einwirkung eines Wasserstoffstromes [2]) ausgesetzt. Nachdem man vorher durch Erwärmen alle Feuchtigkeit entfernt hat, erhitzt man bis zur Rothgluth und erhält an den kälteren Stellen einen Beschlag von Arsen. Eine Erklärung dieses Vorganges ist von H. Rose gegeben. [3]) Die Methode muss im Vergleich mit der vorigen einfacher erscheinen, ist indessen nicht frei von Fehlern. Einmal verflüchtigt sich leicht ein Theil des As. mit dem Wasserstoffgase, dann aber giebt das Gemenge beim Erhitzen im Wasserstoffstrome, wie H. Rose (a. a. O.) nachgewiesen, nicht alles Arsen ab und endlich würde sich auch hier Antimon dem As gleich

---

[1]) Compt. rend. T. 67, p. 56.

[2]) Der Wasserstoff wird durch mit Silberlösung befeuchtete Bimsteinstücke und Chlorcalcium geleitet und so gereinigt. Die Reductionsröhre fertigt man aus einem Stück einer (arsenfreien) Verbrennungsröhre.

[3]) Poggendorff Annal. Bd. 90, p. 565.

verhalten. Duflos und Hirsch (a. a. O.) haben den Verlust der durch Bildung von Schwefelarsen-Schwefelnatrium entsteht, dadurch zu umgehen gesucht, dass sie das Schwefelarsen mit concentirter Salpetersäure zu Arsensäure oxydirten, diese mit Kali (oder Natron) neutralisirten, den Rückstand mit dem Sechsfachen verkohlten Weinsteins mengten, zu Cylindern formten, die, völlig ausgetrocknet, im Wasserstoffstrome erhitzt wurden.

III. Verfahren von Fresenius und Babo[1]. Dasselbe sucht ebenfalls das Arsen aus dem Schwefelarsen abzuscheiden und zwar durch Erhitzen mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und Cyankalium in einem langsamen Strom trockener Kohlensäure. Das vollkommen getrocknete (reine) Schwefelarsen wird mit 12 Theilen eines Gemenges von 3 Theilen entwässerten kohlensauren Natrons und 1 Theil Cyankalium gemischt[2], die Mischung, welche man in die Reductionsröhre bringt, soll vollständig von Feuchtigkeit befreit sein. Die Reductionsröhre wird nicht nur an der Stelle, wo das Gemenge liegt, sondern auch dort, wo die Einschnürung zur Spitze hin beginnt, *also durch zwei Lampen, erhitzt.* Das Arsen scheidet sich an den kälteren Theilen des Apparates im regulinischen Zustande ab. Nach Rose soll sich ein Theil des Arsens als Schwefelarsen-Schwefelnatrium der Reduction entziehen, und bei Vorhandensein freien Schwefels im Schwefelwasserstoffniederschlage soll gar kein Arsen sich verflüchtigen. Aus diesem Grunde rieth Otto, das Schwefelarsen vorher zu oxydiren[3]. Auf solche Weise hat W. Fresenius $^1/_{10}$ und $^1/_{100}$ Milligramm As^2O^3 nachweisen können. *Antimonverbindungen geben unter diesen Bedingungen keinen Beschlag von Antimon (ebensowenig ist Gegenwart von Zinn störend.* Rose a. a. O.). Ueber eine etwaige Verwechselung des hier erhaltenen Arsenspiegels mit einem Anfluge von Schwefelquecksilber ist zu vergleichen Fresenius, Zeitschr. für anal. Chemie, Jahrg. 3, p. 143.

Unterwirft man *arsenige Säure* selbst diesem Verfahren, so soll die Reduction eine vollständige sein und aus diesem Grunde wird ersteres oft zum Nachweis der As^2O^3 benutzt. Man kann hier das Verfahren auch insofern vereinfachen, als man von der Benutzung des CO^2-Stromes absieht und in einem unten zugeschmolzenen Glasröhrchen (conf. Fig. 9) eine Mischung der fragl. Subst. mit cc. 6 Th. eines Gemenges von Na^2CO^3 und

Fig. 9.



KCy erhitzt[4]. Auch so verfährt man wohl, dass man in eine ähnlich vorbereitete Röhre die As^2O^3 weiter — getrennt durch ein Glassplitterchen — Kohlesplitter bringt, und nachdem man diese zunächst stark erhitzt hat, dann auch den Theil des Röhrchens erwärmt, welcher die As^2O^3 enthält.

---

[1]) A. a. O. Vergl. auch Fresenius „Anleitung zur qual. chem. Anal." und namentlich W. Fresenius in der Zeitschr. für anal. Chem., B. 20, p. 522 (1881).

[2]) Kleine Mengen des Niederschlages löst man in Ammoniakflüssk., dampft unter Zusatz von Soda (nach Blomquist Natr. bicarb.) ein und mischt dann KCy hinzu.

[3]) Auch W. Fresenius bestätigt, dass Gegenwart von freiem Schwefel schädlich, er bestreitet aber, dass der Versuch mit reinem Schwefelarsen minder empfindlich, als mit der aeq. Menge arseniger Säure ist.

[4]) Anstatt des Na^2CO^3 hat man auch CaO und BaO in Vorschlag gebracht (Brame), die aber neben As auch Pyroarseniat entstehen lassen.

IV. Methode von Zwenger[1]) schliesst sich an die früher besprochene Abscheidungsmethode von Schneider und Fyfe (§. 418. VII.) an. Das dort erhaltene Destillat wird mit H^2S gesättigt, das entstehende Schwefelarsen abfiltrirt, ausgewaschen, mit concentrirter Salpetersäure übergossen, die Mischung zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit salpetersaurem Natron gemengt, das Gemenge zum Schmelzen erhitzt, die Schmelze in Wasser gelöst und aus der Lösung mit Magnesiamixtur[2]) und Aetzammoniak arsensaure Ammoniak-Magnesia gefällt. Letzterer Niederschlag soll mit einem Gemische von 1 Theil Ammoniakflüssigkeit und 3 Theilen Wasser ausgewaschen, bei 100° getrocknet, mit etwas trockener Kohle und kohlensaurem Natron[3]), ferner mit dem 10fachen Gewichte trockenen oxalsauren Natrons gemengt werden. Das ganze Gemisch soll in eine unten zugeschmolzene, 3 Mm. Durchmesser haltende Glasröhre eingetragen werden, in die man vorher 20 Theile getrocknetes oxalsaures Natron gebracht hatte, und die man später nach Oben zu in eine enge Spitze auszieht. Nachdem die Röhrenwände hinreichend gereinigt worden, wird von unten anfangend allmählig bis zu der durch Kohle gefärbten arsenhaltigen Schicht erhitzt. Wenn man bis zu dieser vorgedrungen ist und sicher sein kann, dass die atmosphärische Luft deplacirt worden, wird die obere Oeffnung der Röhre zugeschmolzen und nun die arsenführende Schicht selbst erhitzt. Arsen lagert sich oberhalb derselben als compacter schmaler Ring ab. Man begreift, dass diese Methode die Nachtheile zu beseitigen strebt, die der Berzelius-Duflos-Hirsch'schen Methode anhaften, dass namentlich auch eine Verwechslung mit Antimon unmöglich wird. Jedenfalls hat aber diese Methode wiederum den Nachtheil, dass arsensaure Ammoniak-Magnesia nicht ganz unlöslich ist. Zwenger giebt als Grenze der Wahrnehmbarkeit 0,02 Milligramm an.

V. Methode von Reinsch kann namentlich als Präliminarversuch Interesse beanspruchen. Sie zeigt nach übereinstimmenden Versuchen von Reinsch und Scherer (a. a. O.) noch bei einer Verdünnung von 1 : 120000 und, wenn man aufkocht, sogar von 1 : 250000 As an. In warmer salzsaurer Lösung[4]) von As^2O^3 wird ein Kupferblech (nach Taylor Kupferdraht) sich mit einer grauen Haut von einer Kupferlegierung des Arsens überziehen, Arsensäure giebt bei gewisser Concentration der Lösung zwar auch die Reaction, als aber Werther eine Solution mit 0,2—0,36 % dieser Säure anwendete, blieb die Reaction aus oder trat doch erst nach langer Zeit und nach abwechselndem Erwärmen und Erkalten ein[5]). Auch Hg, Ag, Cu-Salze würden eine ähnliche Reaction geben und für die Ermittlung ersteren Metalles kann eine Modification der Meth. von Wichtigkeit sein (vergl. Artikel Quecksilber). Das SO^2 eine ähnliche Reaction liefert, hat Reinsch[6]) gezeigt, auch

---

[1]) Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. 1862, p. 38. Auch in der Zeitschr. f. anal. Chem. Jahrg. I, p. 394.

[2]) Ueberschuss von Chlorammonium ist zu vermeiden, da der Niederschlag durch denselben leichter gelöst wird; vergl. Wittstein in Fresenius' Zeitschr. f. anal. Chem. Jahrg. 2, p. 19 und besonders auch Puller ibid. Bd. 10, p. 52.

[3]) Erstere, um die arsenhaltige Schicht kenntlich zu machen, letzteres, um mehr Körper zu geben und auch damit sich kohlensaures Ammoniak bilden könne.

[4]) Die Salzsäure muss nicht nur von Arsen, sondern auch von Zinnchlorid frei sein.

[5]) Journal f. pract. Chem., Bd. 82, p. 286.

[6]) Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem. Jahrg. 1, p. 220. Ebendort sind auch einige von Fresenius angestellte Controleversuche beschrieben.

selenige Säure könnte zu Täuschungen Anlass bieten[1]). Wenn man nach Werther Arsensäure durch SO^2 zu As^2O^3 reducirt, so müsste man sehr vorsichtig den Ueberschuss des Reductionsmittels fortschaffen. Ueber das Verhalten des Antimons unter gleichen Umständen haben sich Odling und Watson, namentlich auch Scherer[2]) ausgesprochen. Folgende von Reinsch gegebene Mittel können zur Unterscheidung des durch Arsen oder schweflige Säure etc. entstandenen Niederschlages verwerthet werden. Der Arsenbeschlag haftet ziemlich fest auf dem Cu und färbt nicht ab, der durch SO^2 bewirkte Beschlag ist dunkler schwarz und lässt sich durch Reiben mit den Fingern entfernen. Ersterer löst sich beim Schütteln mit Aetzammoniakflüssigkeit in Blättchen ab, letzterer nicht; ersterer Beschlag löst sich in einer kochendheissen Mischung von gleichen Raumtheilen HCl (gewöhnliche Concentration) und Wasser unter Entwickelung von Wasserstoff, letzterer nicht; ersterer Beschlag verschwindet, wenn das trockene Kupferblech in einem Glasröhrchen erhitzt wird, indem an den kälteren Theilen ein weisser krystallinischer Ring von arseniger Säure abgeschieden wird (nach Lippert aber nur einen Theil des Arsens enthaltend)[3]). Ueber den Quecksilberbezug, der unter solchen Umständen das Hg liefert, siehe §. 473, 2. Sb soll einen mehr bläulichen Ueberzug auf dem Cu geben, der beim Erhitzen kein krystallinisches Sublimat liefert. Der Antimonbeschlag löst sich beim Erwärmen mit Wasser, das durch etwas Kalilauge alkalisch gemacht ist, und dem man durch übermangansaures Kali eine röthliche Farbe gegeben, zu antimonsaurem Kali. Man filtrirt die entfärbte Flüssigkeit vom Manganniederschlage ab und prüft nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch H^2S auf Sb. Ueber den Kadmiumbeschlag siehe §. 532, 8.

Zur Reinsch'schen Arsenprobe kann man jede nicht allzu saure Lösung der As^2O^3 oder ihrer Salze verwenden, die organischen Substanzen werden besser vorher entfernt, sind aber nicht immer, namentlich wenn grössere Mengen von As vorhanden sind, störend. Ursprünglich liess Reinsch überhaupt nur die zu untersuchenden Gemische mit verdünnter Salzsäure (1 : 6) ausziehen und den colirten Auszug mit Cu zusammenbringen.

VI. Methode Osann's, Gaultier de Claubry's, Bloxam's[4]) und Anderer. Dieselbe beabsichtigt das As auf elektrolytischem Wege abzuscheiden als AsH^3. Ich gebe sie zunächst, wie sie von Bloxam festgestellt worden; (alle Materialien, die auf das Untersuchungsobject einwirken sollen, sind zuvor mittelst derselben Methode auf ihre Reinheit zu prüfen). In ein Uförmiges Rohr, geeignet, um mindestens 30 Grm. Flüssigkeit bequem aufzunehmen, wird verdünnte SO^4H^2 und die zu untersuchende Substanz gebracht. Der eine Schenkel des Rohres ist mit einem Korke verschlossen, in welchen (gehörig isolirt) ein als negativer Pol einer fünfzölligen Grove'schen oder gleichstarken anderen galvan. Batterie dienendes Platinstück, ferner ein Trichterrohr und endlich ein Gasleitungsrohr eingesetzt wird. Letzteres ist bestimmt, das entstandene Arsenwasserstoffgas in einen Chlorcalciumapparat zu führen, von wo es in eine Röhre tritt, in welcher es, wie beim Marsh'schen Versuche, erhitzt und dadurch zersetzt werden kann. Der andere Schenkel des Urohres ist offen, in denselben

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges., B. 17 (Referate), p. 5.

[2]) Dingler's polyt. Journal, Bd. 145, p. 441.

[3]) Vergl. auch Davies im Druggist's Circular and Chemic. Gaz. 1884 June. — D. empfiehlt das Kupferblech zuvor durch Aether von anhängendem Fett etc. zu befreien.

[4]) Vergl. resp. Verh. d. Würzburger phys. med. Ges. 1859. — Journal de Chim. et de Phys. 3. série. XVII, p. 125. — Chemic. Soc. Q. J. 13, p. 12 u. 338. — Pharm. Journ. 2. Ser. II, p. 528 und III, 607. — Jahresberichte für Chem. 1850, p. 602 und 1860, p. 645; endlich Fresenius' Zeitschr. f. anal. Chem., Bd. 1, p. 483.

reicht der positive Pol der Batterie. Organische Substanzen sollen die Entwickelung des AsH^3 nicht hindern, das durch sie bedingte Schäumen soll durch etwas Alkohol verhindert werden. Grössere Flüssigkeitsmengen empfiehlt Bloxam [1]) in eine Glasglocke zu füllen, durch deren Tubulus neben der Glasröhre zum Fortleiten des Gases ein Platindraht geht, der nach unten ein Platinblech trägt. Die Glocke wird unten mit Pergamentpapier bespannt, sie steht in einem Cylinder mit verdünnter SO^4H^2, in welchen auch ein Platinblech gebracht wird. Letzteres dient als positiver Pol der Batterie. Als Grenze der Empfindlichkeit werden 0,00076 Gramm, was eher zu hoch als zu niedrig gegriffen ist, angegeben. Grosse Mengen von HCl, auch $HgCl^2$ hindern; Arsensäure soll vorher zu arseniger Säure reducirt werden (siehe übrigens später). Antimon giebt unter denselben Umständen theilweise Antimonwasserstoff. Sonstige Metalle bleiben in der Flüssigkeit in reducirtem Zustande und können später weiter geprüft werden.

Eine neuere Arbeit von Wolff über diesen Gegenstand findet sich in der Pharm. Centralh., Jg. 1886, N. 49. Verf. erinnert daran, dass schon Olschewski gezeigt hat, auch Arsensäure werde zerlegt, wenn man durch Anwendung möglichst kleiner Electroden (Drahtspiralen) für grosse Dichtigkeit des Stromes sorge. Besser sei es allerdings durch SO^2 zuvor zu reduciren. Der von Wolff empfohlene, sehr zweckmässig construirte Apparat findet sich an bezeichneter Stelle pag. 610 abgebildet. W. erhielt von $^1/_{10}$—$^1/_{50}$ Milligr. noch deutlichen, von $^1/_{100}$ Milligr. As^2O^3 schwachen Arsenanflug.

Ich will auch an dieser Stelle noch einmal auf die **Abscheidung des Arsens durch Dialyse** zurückkommen, weil gerade beim As diese Methode vortreffliche Dienste leistet. Graham [2]), Buchner [3]) und mir [4]) gelang es, die Abscheidung aus dem Mageninhalte und einer grossen Menge anderer Gemische vorzunehmen. Da aber unter den meisten Umständen wohl zugleich andere Stoffe mit in die äussere Flüssigkeit übergehen, so wird es doch gerathen sein, diese vor der weiteren Untersuchung auf As zu zerstören.

VII. Methode Bettendorff's. In einer mit rauchender Salzsäure bereiteten Lösung wird die arsenige und Arsensäure durch Zinnchlorür schnell reducirt. Es entsteht ein brauner voluminöser Niederschlag. Bettendorff, der diese Reaction sehr empfiehlt, konnte durch dieselbe noch 1 Milligr. in 500000 facher und 2 Milligr. in 1000000 facher Verdünnung darthun. Statt Zinnchlorür kann man auch reines Zinn in die Säure bringen. Ebenso scheidet ein Zusatz von unterphosphorigsaurem Salz (ca. 0,5 %) das Arsen ab ($^1/_{100}$ Milligr. As^2O^3 in 1—2 Stunden erkennbar).

Auch diese React. setzt voraus [5]), dass reichlich HCl (nicht H^2SO^4) anwesend ist (Thiele a. a. O.).

---

[1]) Jahresberichte f. Chem. 1860, p. 645.
[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 121, p. 63.
[3]) Neues Repertor. d. Pharm., Bd. XII, p. 62.
[4]) A. a. O. Der dialytische Versuch mit einem Theil des unveränderten Objectes ist, wie schon früher gesagt, auch deshalb so wichtig, weil er uns über Vorkommen löslicher Verbindungen des Arsens im Objecte unterrichten kann.
[5]) Vergl. auch Loof im Chem. Ctrbl. Jg. 1890, I, p. 1078 und Bernstein ib. Jg. 1891, I. p. 164. Warnecke (ib. Jg. 1891, I, p. 760) lässt das Reagens aus 1 Th. kryst. Zinnchlorür und 2 Th. rauchender (36—40 proc.) HCl mischen.

Bettendorff's Methode wird überall dort angewendet werden können, wo man die Oxyde des Arsens oder $AsCl^3$ in salzsaurer Lösung vor sich hat. Sie wird aus diesem Grunde sehr häufig dort benutzt, wo man Salzsäure oder andere chem. Präparate auf Verunreinigungen mit As prüfen will.

§. **438. Erkennung der Arsenspiegel.** Der Verlauf der bisher unter I—IV und VI besprochenen Versuche liefert uns das Arsen im regulinischen Zustande, ohne aber stets die Möglichkeit auszuschliessen, dass auch ein durch andere Stoffe (Sb, Hg etc.) entstandener Anflug vorliegen könne. Es bedarf daher zunächst einzelner *Reactionen, die dazu dienen können, die Identität des erhaltenen Anfluges mit Arsen darzuthun* resp. vom Antimon etc. zu unterscheiden.

1) Die Spiegel sollen eine graue, in dünnen Schichten braunmetallglänzende zusammenhängende Masse bilden (nicht sammetschwarz sein, wie Sb, und unter der Loupe nicht als aus einzelnen Kügelchen zusammengesetzt erscheinen, wie meistens Hg). An den Rändern sollen sie nicht geschmolzen erscheinen (wie beim Sb). Der Arsenbeschlag entsteht endlich in der Regel nur *hinter* der erhitzten Stelle der Röhre, während der Antimonbeschlag (da sich SbH^3 leichter zersetzt) sich häufig *sowohl vor als hinter* der erhitzten Stelle anlagert [1]). Man sieht oft sehr deutlich zwei verschiedene Regionen des Arsenspiegels, eine mehr braune, eine zweite mehr metallglänzende; dieselben entsprechen zwei verschieden flüchtigen Modificationen des As.

2) Sie sollen, in einem Strome von H oder anderen indifferenten Gasen erhitzt, sich leicht von einer Stelle zur andern verflüchtigen lassen; bei Zutritt von atmosphärischer Luft erhitzt, aber zu As^2O^3 oxydirt werden. Diese lagert sich an den kältern Theilen der Röhre als farbloser krystallinischer Anflug ab und kann unter der Loupe durch ihr starkes Lichtbrechungsvermögen und an der Tetraëder- oder Octaëderform der einzelnen Krystallchen erkannt werden [2]).

Man kann zu diesen Versuchen ein und denselben Spiegel benutzen, welcher an der inneren Fläche einer Glasröhre erzielt worden ist. Sb wird im Wasserstoffstrome viel schwerer verflüchtigt. Bevor dies geschieht, ändert es sich zu kleinen, unter der Loupe erkennbaren glänzenden Kügelchen um; bei Luftzutritt erhitzt, wird es zu *amorphem* Antimonoxyd umgewandelt. Quecksilberanflug wird beim Erhitzen an atmosphärischer Luft nicht oxydirt. Wird eine Spur des Arsenspiegels verflüchtigt, so verbreitet sie den charakteristischen

---

[1]) Da nach Brunn (Chem. Ctrbl. Jg. 1890, I. p. 246) SbH^3 schon bei 150° dissociert wird, AsH^3 auch bei 210° noch nicht, so kann man beide unterscheiden, wenn man durch Röhren leitet, welche dementsprechend erhitzt werden.

[2]) Abbildungen derselben vide Helwig „Das Mikroskop in der Toxicologie". Mainz 1865. Tafel I. Helwig will noch Mengen von $^1/_{60000}$ Gran so erkannt haben. In Canadabalsam zerfliessen die Krystalle nicht. Ueber das Verfahren selbst sind auch ältere Mittheilungen von Guy (Principles of forensic medicine) und Taylor (On Poisons) vorhanden.

Knoblauchgeruch. Sb (und Hg) zeigen keinen Geruch beim Verflüchtigen.

3) Mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron [1]) betupft, verschwindet der Arsenflecken fast momentan, die Flecken von Sb lösen sich allenfalls von der Platte mechanisch ab, das Sb wird aber nicht aufgelöst [2]).

4) Wird ein Arsenflecken mit wenig Schwefelammoniumlösung betupft, die Stelle *vorsichtig* [3]) erhitzt, bis die Flüssigkeit eingetrocknet ist, so giebt derselbe einen gelben Rückstand von Schwefelarsen; Antimon giebt einen orange Rückstand von Schwefelantimon (Rose). Das hier entstehende Schwefelarsen ist in HCl von gewöhnlicher Concentration unlöslich, während das SbS^3 von derselben gelöst wird. Leitet man durch eine Röhre, in der sich As oder Sb befindet, langsam einen schwachen Strom von H^2S, indem man zugleich kurz hinter der Stelle, wo sich der Flecken befindet, gelinde erwärmt, so wird ebenfalls das As zu gelbem, das Sb zu orange oder schwarzbraunem Sulfuret (Fresenius, Pettenkofer). Führt man später über die Sulfurete trocknes Chlorwasserstoffgas [4]), so verflüchtigt sich Sb als Chlorid, ohne dass man die Stelle weiter zu erwärmen braucht, Schwefelarsen bleibt unverändert.

5) Arsen löst sich, mit einem Tropfen NO^3H von 1,3 spec. Gew. übergossen, leicht. Wird die Lösung in der Kälte bereitet, so geht das etwa vorhandene Arsen als arsenige Säure in Lösung, und diese letztere giebt mit einer Solution von salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak einen gelben Niederschlag von arsenigsaurem Silber, sobald die Flüssigkeit vollkommen neutral geworden (vergl. §. 439). Antimon wird unter gleichen Umständen schwer gelöst und nicht gefällt. Würden dagegen die Lösungen in NO^3H mit H^2S versetzt, so müsste gelbes Schwefelarsen oder eventuell orange Schwefelantimon entstehen. Man benutzt am besten Spiegel, die sich auf einer Porcellanplatte befinden, muss sich aber hüten, zuviel NO^3H anzuwenden. Will man einen Ueberschuss derselben durch Erhitzen verflüchtigen, so geht ein Theil der As^2O^3 in Arsensäure über, welche letztere mit Silbersolution einen rothbraunen Niederschlag (arsensaures Silber) liefert.

Löst man den Arsenspiegel in warmer Salpetersäure, so dass Arsensäure entsteht, so kann diese durch Ammoniummolybdat als gelbes kryst. Ammoniumarsenmolybdat gefällt werden. (Nach Denigès — Compt. rend. T. III, p. 824 — 1890 — noch $^1/_{50}$—$^1/_{100}$ Milligr. As erkennbar). Sb giebt die React. nicht.

6) Löst man einen nicht zu schwachen Arsenspiegel unter Zusatz eines Körnchen chlorsauren Kalis in kochender HCl, so darf die erkaltete Lösung auf Zusatz von etwas Weinsäure, Salmiak und Aetzammoniak selbst nach mehreren Stunden keine Trübung zeigen. Dagegen muss die, wenn nöthig, nach Ablauf dieser Zeit filtrirte Flüssigkeit mit Magnesiamixtur einen krystallinischen Niederschlag von arsensaurer Ammoniak-Magnesia liefern, der, nach der Methode Zwenger's untersucht, wieder einen Arsenspiegel giebt. Sb würde unter diesen Verhältnissen nicht gefällt, könnte aber aus dem Filtrate des Arsenniederschlages nach dem Ansäuern mit HCl durch H^2S als orange Schwefelantimon präcipitirt werden.

7) Ozon oxydirt den Arsenflecken zu Lackmus röthender Arsensäure, Antimon verschwindet sehr langsam, sein Oxydationsproduct röthet Lackmus

---

[1]) Diese Probe, die zuerst Bischoff bekannt machte, verlangt, dass die Lösung kein freies Chlor enthalte.

[2]) Wackenroder, Arch. f. Pharm., Bd. 70, p. 16.

[3]) Weil Schwefelarsen bei höherer Temperatur flüchtig ist.

[4]) Fresenius, Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 43, p. 361.

nicht. Man bringt am besten einen auf einer Porcellanplatte befindlichen Spiegel unter eine kleine Glocke, unter der sich zugleich ein Stück feuchten Phosphors befindet. Durch H^2S werden die Oxydationsproducte des Arsens gelb, die des Antimons orange gefärbt (Schönbein).

8) Joddämpfe färben nach Lassaigne den Arsenflecken blassgelb, später bräunlich; beim Aussetzen an die Luft und schwachem Erwärmen wird die Stelle farblos. Schwefelwasserstoffwasser, auf dieselbe gebracht, giebt gelbes, in Ammoniak lösliches Schwefelarsen. Sb wird unter Einfluss der Joddämpfe braun, an der Luft orange; mit H^2S entsteht an der Stelle orange Schwefelantimon, welches von NH^3 nicht aufgenommen wird.

9) Bromdampf wirkt ähnlich. Die Arsenflecken werden anfangs gelb, die Antimonflecken orange; an der Luft beide farblos. H^2S wirkt wie auf die Jodide. Sowohl um Jod als um Brom reagiren zu lassen, bringt man unter eine kleine Glasglocke.

Ueber die Wirkungen des jodsauren Kalis, des chlorsauren Kalis und Nitroprussidnatriums sind Slater's Mittheilungen[1]) einzusehen.

§. **439. Art der Anwendung.** Wenn in einem gerichtlichen Falle durch die angezeigten Untersuchungen die Anwesenheit von As nachgewiesen worden, so handelt es sich zunächst darum, darzuthun, in welcher Form es in das Untersuchungsobject gelangte. Hier ist die Frage zu erörtern, ob das Gift in löslicher oder unlöslicher Verbindung vorhanden und hier werden namentlich die unter den Vorproben angeführten Schlemm- und Diffusionsversuche Aufschluss gewähren können. Ist das Gift in unlöslicher Form zugegen, dann wird es oft möglich sein, dasselbe abzuschlemmen und zu erkennen. Ist es aber im gelösten Zustand anwesend, so wird man wohl in den meisten Fällen darauf verzichten müssen, weitere Aufschlüsse zu gewinnen. Wir wollen im Folgenden einige der häufiger vorkommenden Arsenverbindungen und ihre wichtigeren Eigenschaften vorführen und werden Gelegenheit haben, noch einzelner Reactionen, die für die Erkennung der einen oder anderen derselben oder des Arsens von Werth sind, zu gedenken.

Metallisches Arsen kommt häufig in schalig krystallinischen Massen oder in gröberen Metallflittern (spitze Rhomboëder) in den Handel und wird vom Volke gekauft, um zur Herstellung von Fliegengift zu dienen[2]). Es ist sehr spröde, bei 449—450° wird es, ohne vorher zu schmelzen, zu farblosem, stark nach Knoblauch riechendem Dampf verflüchtigt.

An trockner Luft wird es bei gew. Temp. nicht verändert, an derselben erhitzt, zu krystallinischer arseniger Säure oxydirt. An feuchter Luft überzieht es sich anfangs mit schwärzlichem Suboxyd; dann theilweise mit arseniger Säure. Es ist nur bei Luftzutritt (partiell) in Salzsäure von gewöhnlicher Concentration löslich, unlöslich in verdünnter Schwefelsäure. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure (von etwa 1,3 sp. Gew.) oxydiren zu Arsensäure (§. 418, Meth. I). Fette Oele sollen etwas Arsen lösen. Schmelzende Alkalihydrate lösen Arsen, indem arsenigsaures Salz und Arsenmetall entsteht (Arsenleber). Das Arsenmetall (Arsenkalium, Arsennatrium) zerfällt mit Wasser zu Alkalihydrat, festem und gasförmigem

---

[1]) Chem. Gazette 1851, p. 57.

[2]) Gröblich gestossener Fliegenstein mit lauwarmem Wasser in einer Flasche, die nur zur Hälfte mit dieser Flüssigkeit gefüllt ist, geschüttelt; die abgegossene Flüssigkeit mit etwas Zucker und wenig Branntwein versetzt.

Arsenwasserstoff (von Knoblauchgeruch) und Arsen. Aetzammoniakflüssigkeit löst das As nicht.

Arsenige Säure findet sich im Handel theilweise in Stücken, bei denen man beim Zerschlagen oft von der Aussenfläche nach dem Innern zu alle drei Modificationen, die krystallinische, porcellanartige und glasige, antrifft. Ausserdem wird es in Pulverform in den Handel gebracht, in der die Säure theilweise in krystallinischer Modification vorliegt.

Die Säure krystallisirt gewöhnlich regulär in Octaëdern von starkem Demantglanz, ihr Dampf ist farblos und geruchlos. In Wasser ist sie schwer und langsam löslich[1]) (zu sauer reagirender Flüssigkeit); Alkohol nimmt wenig auf. Fett beeinträchtigt die Löslichkeit bedeutend. Diese Umstände und das hohe sp. Gewicht veranlassen es, dass man bei Vergiftungen mit dieser Säure sehr oft aus den zu untersuchenden Substanzen noch das Gift in fester Form abscheiden kann. Ist letzteres der Fall, so wird man bei Beobachtung mit der Loupe oder unter dem Mikroskope an der Krystallform und dem starken Lichtbrechungsvermögen die Identität nachweisen. Leichter löslich ist die arsenige Säure in verdünnten Mineralsäuren (Salzsäure), auch in Weinsäure, und mit Weinstein giebt sie eine leichtlösliche Doppelverbindung.

Salpetersäure, Königswasser, Chlor, Brom, Jod, letztere 3 gemeinschaftlich mit Wasser einwirkend, verwandeln mehr oder minder leicht in Arsensäure; die Lösung der letzteren giebt mit Magnesiamixtur einen krystallinischen Niederschlag von arsensaurer Ammoniak-Magnesia.

Wasserstoff, Kohle, Cyankalium, oxalsaure Salze und andere reducirende Stoffe reduciren zu As und AsH^3. Auch einige Metalle (z. B. Zink, Magnesium) üben diese Wirkung aus.

Die mit Salzsäure angesäuerten Lösungen der arsenigen Säure geben, mit H^2S behandelt, einen citronengelben Niederschlag von dreifach Schwefelarsen, der alles vorhandene Arsen enthält. 0,000031 Grm. As^2O^3 wird nach Scherer nach 24 stündigem Stehen der mit H^2S gesättigten Flüssigkeit noch gefällt[2]). Taylor giebt als äusserste Grenze 0,000015 Grm. in der 40000-fachen Verdünnung an[3]).

Die neutrale Lösung eines arsenigsauren Salzes giebt mit (neutraler) Lösung von salpetersaurem Silber den, schon mehrmals erwähnten, gelben Niederschlag, der sowohl in NH^3 als in NO^3H löslich ist. Die Ammoniaklösung desselben lässt beim Kochen oder längerem Stehen Silber fallen. Scherer sah diese Reaction noch eintreten bei Lösungen, die in 20 cc. 0,0001 Grm. As^2O^3 enthielten (a. a. O.). Taylor will 0,0000078 Grm., in einem Tropfen Wasser gelöst, so noch erkannt haben.

Eine neutrale Lösung des arsenigsauren Salzes giebt, mit $CuSO^4$ versetzt, gelbgrünen Niederschlag von arsenigsaurem Kupfer (noch 0,03—0,18 Grm. bei 8640 facher Verdünnung — Taylor), der in Säuren, NH^3 und Kali löslich. Nickeloxydulsalze geben ebenfalls einen grünen, Kobaltoxydulsalze einen pfirsichblüthrothen Niederschlag. Eine Lösung von As^2O^3 in überschüssigem Kali reducirt beim Kochen Kupferoxydhydrat zu Oxydul.

Schwefelsaure Magnesia fällt weiss, Kalkwasser bringt in den Lösungen der As^2O^3, die nicht weniger als $^1/_{4000}$ derselben enthalten, einen weissen Niederschlag hervor, der in Säuren, auch in überschüssiger arseniger Säure löslich. Eine mit SO^4H^2 angesäuerte Lösung von übermangansaurem Kali wird durch As^2O^3 entfärbt; eine Lösung von Chromsäure wird bei Gegen-

---

[1]) Glasige Säure soll bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 108 Theilen, porcellanartige, sowie krystallinische in etwa 355 Theilen Wasser löslich sein.

[2]) Fresenius in d. Zeitschr. f. anal. Chem. Jahrg. 3, p. 200.

[3]) Cfr. „On poisons", p. 352.

wart von SO^4H^2 zu grüner Chromoxydlösung reducirt. Durch Jod blau gefärbter Stärkekleister wird durch arsenigsaures Natron entfärbt.

Von den Salzen der arsenigen Säure sind die der Alkalien, des Ammoniaks in Wasser löslich, diejenigen der Erdalkalien und schweren Metalle meistens schwer löslich, aber in verdünnten Säuren, theilweise auch in NH^3 löslich.

Werden trockene arsenige Säure oder ihre Salze mit essigsaurem Kali oder Natron gemengt und das Gemenge in einem Glasröhrchen erhitzt, so geben sie den höchst charakteristischen Kakodylgeruch.

Alle arsenigsauren Salze entwickeln, vor dem Löthrohre auf Kohle erhitzt, Knoblauchgeruch.

Hat man einmal bei einer Untersuchung arsenige Säure oder Arsenmetall etc. in Substanz abscheiden können, so muss auch von diesen eine Probe als **Corpus delicti** vorgelegt werden.

Arsensäure und ihre Salze[1]) werden nicht ganz so leicht wie die arsenige Säure zu Metall reducirt, doch ist die Probe im Marsh'schen Apparate, die Berzelius-Duflos-Hirsch'sche, die Fresenius-Babo'sche, die Zwenger'sche Methode und meistens auch die bei der arsenigen Säure beschriebene Reductionsmethode mit Soda und Cyankalium dazu brauchbar. (Bei einigen Salzen der Arsensäure, z. B. dem Eisenoxydsalze, wird kein oder nur ein Theil des Arsens verflüchtigt. Die Kakodylreaction geben auch diese.) Arsensäure ist im Wasser leicht löslich, ihre Lösung schmeckt und reagirt sauer [2]). Alkohol löst wenig, ebenso Fett.

Schwefelwasserstoff trübt auch die angesäuerte Lösung erst allmählig, schneller beim Erwärmen (60—70°), fällt aber später vollständig[3]). (Conf. §. 434.)

Das Löslichkeits-Verhalten des entstehenden Schwefelniederschlages gleicht im Allgemeinen demjenigen des Dreifach-Schwefelarsens. Die vorher beschriebene Silberreaction liefert bei Lösungen von Arsensäure *rothbraunes* arsensaures Silber, welches in NH^3, ebenso in NO^3H etwas weniger leicht löslich als das arsenigsaure Silberoxyd ist.

Aus den Lösungen von Arsensäure fällen ferner schwefelsaures Kupferoxyd blaues arsensaures Kupferoxyd, Uranacetat gelben, in Essigsäure schwer löslichen Niederschlag, Eisenchlorid weisses oder gelbweisses arsensaures Eisenoxyd, molybdänsaures Ammon und NO^3H fällen wie Phosphorsäure (vergl. den Schluss d. §.), Magnesiamixtur giebt einen krystallinischen Niederschlag von arsensaurer Ammoniak-Magnesia. Kalkwasser, Chlorcalcium, auch salpetersaurer Baryt und Chlorbaryum fällen weisse Niederschläge, die in Säure löslich sind.

Von den arsensauren Salzen sind namentlich die der Alkalien und des Ammoniaks löslich. Sie sind den entsprechenden Phosphorsäuresalzen isomorph, unterscheiden sich von denselben aber dadurch, dass sie auf Kohle vor dem Löthrohre Knoblauchgeruch geben. Der Gehalt der *Smalte* an Arsensäure ist kaum im Stande, letztere Substanz als Gift erscheinen zu lassen, da die Verbindung, in der die Säure dort vorhanden, in Wasser völlig, in Säuren fast unlöslich ist.

Arsenbisulfid ist roth oder rothbraun. Spec. Gew. = 3,54. Es ist amorph oder krystallinisch (rhombische Prismen). In Wasser ist es un-

---

[1]) Ueber sanitätspolizeiliche Maassregeln der preussischen Regierung, um Nachtheilen des Publikums und der Arbeiter solcher Fabriken vorzubeugen, in denen Arsensäure zur Fabrikation von Anilinfarben benutzt wird, siehe Berliner klin. Wochenschr. 1865, No. 35, p. 363.

[2]) Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem. Jg. 1, p. 483 u. a. a. O.

[3]) Vergl. hierüber H. Rose's Mittheilung in Poggendorff's Annal. d. Phys., Bd. 107, p. 186, sowie Fuchs in Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem., Jg. 1, p. 189, Wackenroder und Ludwig (Arch. f. Pharm., Bd. 97, p. 32).

löslich, löslich in Alkalilaugen. Letztere Lösung wird mit Nitroprussidnatrium violettblau. Concentrirte Salpetersäure, ebenso Salzsäure und chlorsaures Kali oxydiren zu Arsensäure. Mit Salpeter geschmolzen, giebt es arsensaures Kali. Mit einem Gemische von Cyankalium und Soda erhitzt, giebt es Arsenspiegel, aber ein Theil des Arsens entzieht sich der Beobachtung.

Arsentrisulfid ist goldgelb bis citronengelb, schmilzt, erhitzt, zu rubinrother Flüssigkeit und ist flüchtig. Gegen lösende, oxydirende und reducirende Substanzen verhält es sich wie die vorige Verbindung. Ueber die sonstigen Eigenschaften und die Erkennung dieser Substanz ist bereits in dem Voraufgegangenen alles Nothwendige gesagt. Sowohl das in den Arsenhütten künstlich dargestellte Realgar, wie das in ihnen fabricirte Rauschgelb (gelbes und rothes Arsenglas), enthalten arsenige Säure. Sollte sich in einer Leiche Schwefelarsen finden, so ist zu untersuchen, ob dasselbe nicht während des Faulens aus anderen Arsenverbindungen hervorgegangen. Häufig wird man das so entstandene Sulfuret fest anliegend an den Wandungen des Magens und Darmes antreffen, während das als solches aufgenommene Schwefelarsen gleichmässig im Inhalte dieser Organe vertheilt ist. Schon 2 Tage nach dem Tode in Folge Genusses von arseniger Säure fand von Hofmann im Caecum und Colon ascendens gelbe Flecken von Schwefelarsen.

Sollen Tapete oder Zeug untersucht werden, ob sie ihr Colorit arsenhaltigen Farben verdanken, resp. ob Fixage oder Papier arsenhaltig sind, so genügt es nicht, eine kleine Portion der Farbe abzuschaben, in verdünnter Schwefelsäure zu lösen und die Lösung direct in den Marsh-schen Apparat zu bringen oder die Probe reicht doch nur dann aus, wenn sie bereits ein positives Resultat ergiebt.

Es muss nach Möglichkeit durch längere Behandlung mit verd. Schwefel- oder Salzsäure dafür gesorgt werden, dass alles Arsen in Lösung kommt, und dass durch Oxydation mit Chlor oder Salpetersäure solche organ. Substanzen, welche später Aufschäumen der in den Marsh'schen Apparat gebrachten Lösung bedingen könnten, zerstört werden, dass man endlich, wo möglich, durch einen einfachen Versuch ein ungefähres Bild der vorhandenen Arsenmenge erlangt. Auf die vielen im Laufe der Zeit empfohlenen Untersuchungsverfahren hier näher einzugehen, muss ich mir versagen. Es möge genügen hervorzuheben, dass die verschiedensten Reactionen — Probe Reinsch, Methode Schneider, Fyfe, Hager[1]), Probe mit Silbernitrat oder Quecksilberchlorid nach Gutzeit, Poleck, Flückiger u. a. — zum vorliegendem Zweck ausgenutzt wurden.

Die Hauptsache ist, dass unsere Hilfsmittel des Arsennachweises, richtig gebraucht, sehr scharfe sind *und dass gelegentlich die Gefahr, Arsen zu übersehen, geringer ist, wie diejenige, gefundenen Arsenspuren eine zu grosse Bedeutung beizulegen.* Soll die staatliche oder private Tapetencontrole, welche in den meisten Ländern eingeführt ist, den Nutzen bringen, den man von ihr erwartet, so gilt es, sich darüber zu einigen, dass Mengen und Methoden genau bestimmt und gleiche Normen giltig werden. Wie empfindlich die neueren Methoden des Arsennachweises sind, geht aus dem früher Besprochenen hervor. Ausdrücklich ist auch schon auf die weite Verbreitung des Arsens in der Natur, auf die vielfachen Verunreinigungen häufig gebrauchter Chemikalien mit Arsen aufmerksam gemacht. Fast kann man fragen „wo kommt in der Natur, in den Erzeugnissen unserer Technik keine Spur Arsens vor?“ Wenn man genügend grosse Mengen in Arbeit nimmt, so wird man in fast jeder Sorte gefärbten Tapetenpapieres, in vielen gefärbten Zeugen Spuren von Arsen nachweisen. Man wird sie aber auch in Nahrungsmitteln und tausend Dingen finden,

---

[1]) Pharm. Centrbl. Jg. 1870, No. 27 und Jg. 1872, p. 145.

deren Gebrauch wir nicht beanstanden, ja nicht vermeiden können und deren Gebrauch uns bisher auch keinen nachweisbaren Schaden gebracht hat. Vom Tapetenfabrikanten, vom Producenten, von Kleider- und Möbelstoffen etc. zu verlangen, er solle absolut arsenfreie Producte liefern, wäre unbillig, ebenso unbillig wäre es aber, bei vorhandenem Arsengehalt die Waare ungleich zu qualificiren. Diesem Uebelstande kann, wie schon angedeutet, nur dadurch vorgebeugt werden, dass man sich einigt, überall gleiche Mengen des Objectes zu verarbeiten, dass man den Modus operandi bei der Untersuchung genau vorschreibt und eine allgemein gültige Norm aufstellt, nach der das Resultat der Untersuchung beurtheilt werden kann. Vorschläge zu solchen Bestimmungen hat man in neuerer Zeit mehrfach gemacht[1]). Wie ich glaube, könnte man etwa folgende Gesichtspunkte hiebei berücksichtigen:

1) Bei Tapeten dürfte es genügen, 100 Quadratcentimeter oder Auszüge, welche dieser Tapetenmenge entsprechen, in Arbeit zu nehmen. Die Hauptsache ist hier, dass *auf dem untersuchten Stück der Tapete alle Farben, welche im Muster vorkommen, vertreten sind.* Da häufig bei Tapeten mit grösserem Muster es unmöglich ist, auf einem Stück der bezeichneten Grösse letzteres zu erreichen, so muss man in solchen Fällen grössere Stücke, etwa 500—1000 Q.-Ctm. abmessen, aus diesen bestimmte Mengen Auszug herstellen und davon dann $^1/_5$—$^1/_{10}$, d. h. soviel abmessen und weiter verarbeiten, wie 100 Q.-Ctm. entspricht. Bei wollenen oder baumwollenen Zeugen, Gaze etc. wird man wohl gut thun, die zu untersuchende Menge etwas grösser zu nehmen; 200 Q.-Ctm. werden aber auch hier genügen. Es gelten auch hier die oben in Bezug auf Muster und Farbe gemachten Bemerkungen.

2) Die Auszüge, mit denen weiter experimentirt werden soll, bereitet man durch Erhitzen des fein zerschnittenen Objectes mit reiner Salpetersäure von 1,4 sp. Gew. in einer Porcellanschale, indem man im Wasserbade die Säure völlig verdunsten lässt (auf 100 Q.-Ctm. Tapete oder 200 Q.-Ctm. Zeug 50 cc.), dann durch Behandlung mit 50 cc. verdünnter Schwefelsäure (1 : 8), in der Wärme, wobei man 2 Stunden lang bei 100° digerirt. Man ersetzt das verdunstete Wasser, filtrirt durch ein 10 Ctm. im Durchmesser haltendes (nicht zuvor befeuchtetes) Filter, auf dem man zuletzt den Rückstand mit einem Glasstabe gut auspresst, aber nicht nachwäscht.

3) Der so erhaltene Auszug, entsprechend 100 Q.-Ctm. Tapete oder 200 Q.-Ctm. Zeug, wird (auf einmal) in einen mit 10 Grm. reinem Zink und 50 cc. verd. Schwefelsäure (1 : 8) beschickten Marsh'schen Apparat von 300 cc. Capacität erst dann gegossen, wenn aus diesem bereits alle atm. Luft durch Wasserstoff deplacirt worden. Das sich nun entwickelnde Gas muss durch ein Kali-Chlorcalciumrohr geleitet werden, durch welches bisher Arsenwasserstoff noch nicht passirte (conf. §. 437, I). Das Reductionsrohr wird gleich, nachdem der Auszug in dem Marsh'schen Apparat gegossen und dessen Inhalt umgeschüttelt worden, vor der ersten Einschnürung mit einem Bunsenbrenner oder einer gleich starken Wärme-

[1]) Vergl. „Die schwedischen Normen" vom 1. Juli 1880 und 26. Januar 1883 im Chem. Centrbl. Jg. 1881, p. 260 und Jg. 1885, p. 600, Lüttkens in den Landwirthsch. Versuchsst. B. 26, p. 305 (1882), Fleck im Repert. f. anal. Chem. B. 3, p. 20 (1883), Thoms, Ztschr. f. anal. Chem. Jg. 1883, p. 275 u. Bericht über die Thätigkeit der Versuchs- und Controlstation in Riga 1882, Reichardt im Arch. f. Pharm. Jg. 1883, p. 271, Schmelck im Repert. f. anal. Chem. 1883, B. 3, p. 321. Siehe ferner „Denkschrift an den deutschen Reichstag wegen Verwendung giftiger Farben", 1882, Ph. Centrh. Jg. 1886, p. 8, Jorban „Vergl. Unters. der wichtigeren zum Nachw. von As in Tapeten und Gespinnsten empf. Meth.". Diss. Dorpat 1889, Flückiger Arch. f. Pharm. B. 227, p. 1 (1889), Sanger a. a. O.

quelle erhitzt und zwar so, dass *genau 10 Minuten lang* von den im Apparat entwickelten Gasen in der Röhre erhitzt werden.

Wie Jorban[1]) gezeigt hat, kann man in der bezeichneten Zeit so noch von $^1/_{100}$ Milligr. einen schwachen As-Spiegel erhalten. Man kann sich ferner aus bekannten Mengen von As^2O^3 eine Scala von Spiegeln herstellen, nach welchen sich das Resultat abschätzen lässt und kann so ein annähernd richtiges Urtheil über die Menge des vorhandenen As erlangen. Selbstverständlich wird man, wenn man die Gasmischung länger durch die glühende Röhre streichen lässt, auch noch geringere Mengen As finden[2]), ich glaube aber, dass es vollkommen genügt, wenn wir für 100 Q.-Ctm. Tapete oder 200 Q.-Ctm. Zeug angeben können, dass sie die $^1/_{100}$ Milligr. As^2O^3 aeq. Menge von As enthalten. Allerdings liegt ja darin die grosse Schwierigkeit zu bestimmen, wann ein Arsengehalt als schädlich zu bezeichnen ist, weil, wie schon früher angedeutet wurde (§. 432), hier manche Nebenumstände in Betracht kommen, neben den dort angegebenen namentlich die Individualität desjenigen, der den Stoff braucht, die Verbindungsform[3]) des As in der Farbe, die Art, wie die Farbe auf der Unterlage fixirt wurde etc. Gerade hier wären weitere gesetzliche Normen sehr erwünscht, denn dass die Norm der deutschen Vorschriften vom 5. Juli 1887 (37) nicht genügen kann, davon werden wohl die meisten Sachverständigen überzeugt sein. Ich habe, da mir ein Fall bekannt wurde, wo ein Möbelstoff, in dem ich ca. $^1/_{11}$ Milligr. As pr. 200 Q.-Ctm. auffand, bei damit beschäftigten Handwerkern Augenentzündungen hervorrief, bisher diese Zahl als Grenzzahl angenommen. Wo sie erreicht oder überschritten war, habe ich vor dem Gebrauch gewarnt, wo sie nicht erreicht war, habe ich den As-Gehalt nicht verschwiegen, aber hinzugefügt, dass ich schädliche Einflüsse bei dieser Quantität nicht beobachtet habe. Das schwedische Gesetz von 1883 bestimmt als Grenze, wenn aus 200 Q.-Ctm. Stoff ein As-Spiegel = dem aus $^1/_{10}$ Milligr. As^2O^3 erhalten wird. Die engl. National Health Society nimmt als Grenze pro 100 Q.-Ctm. Tapete $^1/_{10}$ Milligr. an.

Man hüte sich bei Unters. von Zeugen und Tapeten vor Fehlern, welche durch gleichzeitige Anwesenheit von As und Sb entstehen und übersehe nicht, dass manche Zeuge etc. Verbindungen beider Metalle enthalten.[4])

---

[1]) l. c.

[2]) Wie z. B. Sanger, der in den Proc. of the Amer. Acad. of Arts and Science. Vol. 26 p. 24 (1894) ein ähnliches Verfahren aufgestellt, aber $^1/_2$ Stunde durchgeleitet hat, noch $^1/_{200}$ Milligr. fand. Auch Sanger beurtheilt nach As-Spiegeln, die er aus bekannten Quantitäten bereitet hat.

[3]) So wird man z. B. aus vielen mit Gold- oder Kupferbronze bedruckten Tapeten eine geringe As-Reaction erhalten, die einem wohl unschädlichen As-Gehalt der Bronce entstammt.

[4]) Die deutsche Bekanntmachung betr. Unters. von Farben, Gespinnsten und Geweben auf Arsen und Zinn vom 10. April 1888 giebt folgende Anleitung: Man zieht 30 Grm. des zu untersuchenden Gespinntes oder Gewebes, nachdem man dasselbe zerschnitten hat, 3—4 Stunden lang mit destillirtem Wasser bei 70—80° C. aus, filtrirt die Flüssigkeit, wäscht den Rückstand aus, dampft Filtrat und Waschwasser bis auf etwa 25 cc. ein, lässt erkalten, fügt 5 cc. reine concentrirte Schwefelsäure hinzu und prüft die Flüssigkeit im Marsh'schen Apparate unter Anwendung arsenfreien Zinks auf Arsen.

Wird ein Arsenspiegel erhalten, so war Arsen in wasserlöslicher Form in dem Gespinnste oder Gewebe vorhanden.

Ist der Versuch negativ ausgefallen, so sind weitere 10 Grm. des Stoffes anzuwenden und dem Flächeninhalte nach zu bestimmen. Bei Gespinnsten ist der

Soll **Luft** auf Arsenwasserstoff oder andere flüchtige Arsenverbindungen (§. 432) geprüft werden, so leitet man dieselbe durch einen mit Silber-

---

Flächeninhalt durch Vergleichung mit einem Gewebe zu ermitteln, welches aus einem gleichartigen Gespinnste derselben Fadenstärke hergestellt ist.

Wenn die erforderlichen Mengen des Gespinnstes oder Gewebes nicht verfügbar gemacht werden können, dürfen die Untersuchungen an geringeren Mengen, sowie an einem Theile des mit Wasser ausgezogenen, wieder getrockneten Stoffes vorgenommen werden.

Das Gespinnst oder Gewebe ist in kleine Stücke zu zerschneiden, welche in eine tubulirte Retorte aus Kaliglas von etwa 400 cc. zu bringen und mit 100 cc reiner Salzsäure von 1,19 spec. Gew. zu übergiessen sind. Der Hals der Retorte sei ausgezogen und in stumpfem Winkel gebogen. Man stellt dieselbe so, dass der an dem Bauch stossende Theil des Halses schief aufwärts, der andere Theil etwas schräg abwärts gerichtet ist. Letzteren schiebt man in die Kühlröhre eines Liebig'schen Kühlapparates und schliesst die Berührungsstelle mit einem Stück Kautschukschlauch. Die Kühlröhre führt man luftdicht in eine tubulirte Vorlage von etwa 500 cc Inhalt. Die Vorlage wird mit etwa 200 cc. Wasser beschickt und, um sie abzukühlen, in eine mit kaltem Wasser gefüllte Schale eingetaucht. Den Tubus der Vorlage verbindet man in geeigneter Weise mit einer mit Wasser beschickten Péligot'schen Röhre.

Nach Ablauf von etwa einer Stunde bringt man 5 cc. einer aus Krystallen bereiteten, kalt gesättigten Lösung von arsenfreiem Eisenchlorür in die Retorte und erhitzt deren Inhalt, Nachdem der überschüssige Chlorwasserstoff entwichen, steigert man die Temperatur, so dass die Flüssigkeit ins Kochen kommt und destillirt, bis der Inhalt stärker zu steigen beginnt. Man lässt jetzt erkalten, bringt nochmals 50 cc. der Salzsäure von 1,19 spec. Gew. in die Retorte und destillirt in gleicher Weise ab.

Die durch organische Substanzen braun gefärbte Flüssigkeit in der Vorlage vereinigt man mit dem Inhalte der Peligot'schen Röhre, verdünnt mit destillirtem Wasser etwa auf 600—700 cc. u. leitet, anfangs unter Erwärmen, dann in der Kälte, reines Schwefelwasserstoffgas ein.

Nach 12 Stunden filtrirt man den braunen, zum Theil oder ganz aus organischen Substanzen bestehenden Niederschlag auf einem Asbestfilter ab, welches man durch entsprechendes Einlegen von Asbest in einem Trichter, dessen Röhre mit einem Glashahn versehen ist, hergestellt hat. Nach kurzem Auswaschen des Niederschlages schliesst man den Hahn und behandelt den Niederschlag in dem Trichter unter Bedecken mit einer Glasplatte oder einem Uhrglase mit wenigen Cubikcentimetern Bromsalzsäure, welche durch Auflösen von Brom in Salzsäure von 1,19 spec. Gew. hergestellt worden ist. Nach etwa halbstündiger Einwirkung lässt man die Lösung durch Oeffnen des Hahnes in den Fällungskolben abfliessen, an dessen Wänden häufig noch geringe Antheile des Schwefelwasserstoffniederschlages haften. Den Rückstand auf dem Asbestfilter wäscht man mit Salzsäure von 1,19 spec. Gew. aus.

In dem Kolben versetzt man die Flüssigkeit wieder mit überschüssigem Eisenchlorür und bringt den Kolbeninhalt unter Nachspülen mit Salzsäure von 1,19 spec. Gew. in eine entsprechend kleinere Retorte eines zweiten, dem früher beschriebenen gleichen Destillirapparates, destillirt ziemlich weit ab, lässt erkalten, bringt nochmals 50 cc. Salzsäure von 1,19 spec. Gew. in die Retorte und destillirt wieder ab.

Das Destillat ist jetzt in der Regel wasserhell. Man verdünnt es mit destillirtem Wasser auf etwa 700 cc., leitet Schwefelwasserstoff ein, filtrirt nach 24 Stunden das etwa niedergefallene Dreifach-Schwefelarsen auf einem, nacheinander mit verdünnter Salzsäure, Wasser und Alkohol ausgewaschenen, bei 110° C. getrockneten und gewogenen Filterchen ab,

lösung beschickten Kugelapparat, nachdem sie zuvor durch Watte oder Glaswolle filtrirt und durch KHO und $CaCl^2$ von Kohlensäure, H^2S, Wasser etc. befreit wurde. Da, wenn AsH^3 vorliegt, sich As^2O^3 in der über dem abgeschiedenen Silber stehenden Flüssigkeit findet, so kann man diese nach Fällung des Silbers durch HCl in den Marsh'schen Apparat bringen und wie früher beschrieben untersuchen. Wie schon bemerkt, behaupten Gosio und Sanger, dass die durch Arsentapeten gebildete flüchtige Verbindung nicht AsH^3 sei und dass sie nicht immer durch $AgNO^3$ so gebunden werde, dass man beim Versuch im Marsh'schen Apparate alles As erhalte. Wie schon Hamberg, so haben auch sie beobachtet, dass nach Zusatz von HCl oder Alkali zur Silberlösung wieder ein Knoblauchartiger Geruch auftritt, welcher das Freiwerden einer flüchtigen As-Verb. wahrscheinlich macht. Jedenfalls wird ein Theil des Arsens nach dieser Methode gefunden. Vielleicht, dass man mit der Zeit den Umstand, dass die flücht. As-Verb. durch Kaliumhypermanganat völlig zerlegt wird (Gosio), für ihre Bestimmung wird verwerthen können.

Um nachzuweisen, dass mit *Arsenfarben* tingirte **Kerzen** beim Brennen eine flüchtige Arsenverb. bilden (As^2O^3), hat man die Verbrennungsgase durch reine Natronlauge geleitet und dann diese im Marsh'schen Apparate untersucht[1]) (vergl. Lowe im Analyst Jg. 1889 p. 83). **Wasser, Mineralwässer etc.**, kann man häufig — erstere nachdem sie durch Eindampfen concentrirt sind —, direct in den Marsh'schen Apparat bringen (bei Mineralwässern beachte man, ob sie Eisenhydroxyd abgesetzt haben, in dem mitunter alles As eingeschlossen ist. **Harn** kann gleichfalls oft direct nach Marsh bearbeitet werden, soll aber ein Theil der org. Subst. zuvor beseitigt werden, so behandle man mit SO^4H^2 und NO^3H. (§. 418 IX.)

Um Arsen (und Zinn) in gefärbten Nahrungs- und Genussmitteln aufzusuchen, lässt die off. Anleitung zum D. Ges. vom 5. Juli 1887 (conf. Bekanntmachung vom 10. April 1888) von festen Subst. 20 Grm. (bei oberflächl. gefärbten das 20 Grm. entsprechende Abschabsel) möglichst zerkleinern und mit HCl und $KClO^3$ zerstören. Die filtr. Flüssigkeit (150 bis 250 cc) wird bei 60—80° drei Stunden lang mit H^2S behandelt, dann unter Einleiten von H^2S abgekühlt und 12 Stunden bei Seite gestellt. Der entstandene Niederschlag wird nach dem Auswaschen in Schwefelammon gelöst, die Lös. plus Waschwasser zur Trockne verdunstet, mit 3 cc rauchender NO^3H oxydirt, wieder verdunstet, mit 2 Grm. einer Misch. aus 1 Th. $NaNO^3$ und 3 Th. Na^2CO^3 gemengt und bis zu beginnendem Schmelzen erhitzt. Die rückständige Masse giebt bei Behandlung mit Wasser, falls Zinn zugegen, dieses als unlösl. weisses Oxyd, während Natriumarseniat in Lösung geht. Man wäscht ersteres einmal mit kaltem Wasser, dann dreimal mit 50 proc. Weingeist aus, verdampft das Filtrat und Waschwasser auf 10 cc., macht mit verd. NO^3H eben sauer (falls sich Zinnoxydhydr. abscheidet, wird filtrirt), erwärmt bis CO^2 und N^2O^3 verflüchtigt sind, mischt mit Ammoniummolybdat[2]) und NO^3H, filtrirt nach 3 stünd. Stehen in der Kälte event. ausgeschiedenes phosphormolybdäns. Ammon ab und erwärmt

---

wäscht den Rückstand auf dem Filter erst mit Wasser, dann mit absolutem Alkohol, dann mit erwärmtem Schwefelkohlenstoff und schliesslich wieder mit absolutem Alkohol aus, trocknet bei 110° C. und wägt.

Man berechnet aus dem erhaltenen Dreifach-Schwefelarsen die Menge des Arsens und ermittelt, unter Berücksichtigung des Flächeninhaltes der Probe, die auf 100 Grm. des Gespinntes oder Gewebes entfallende Arsenmenge.

[1]) Die Farbe kann mitunter für die Analyse isolirt werden, indem man die Kerze in Chloroform oder sonstigen passenden Flüssigkeiten löst und den sich abscheidenden Farbstoff abfiltrirt.

[2]) 1 Th. MoO^3, 4 Th. Ammon. liq. von 0,96, 15 Th. NO^3H von 1,2.

dann ca. 5 Min. im Wasserbade. Das nun abgeschiedene arsenmolybdänsaure Ammon wird nach einer Stunde abfiltrirt, mit einer Misch. aus 100 Th. Molybdanlös., 20 Th. NO^3H von 1,2 und 80 Th. Wasser ausgewaschen und in 2—4 cc. Ammon. liq. gelöst, mit 4 cc. Wasser und ¼ Vol. Alkohol verdünnt, dann als arsensaures Ammonium-Magnesium gefällt (Auswaschen mit einer Misch. von 1 Th. Ammon., 2 Th. Wasser, 1 Th. Alkohol). Dieser Niederschlag wird in wenig verd. NO^3H gelöst, ein Tropfen der Sol. auf einem Porcellanschälchen mit $AgNO^3$ und vorsichtig mit NH^3 versetzt (rothbraune Streifen von Silberarseniat), ein anderer Tropfen auf dem Objectgläschen mit NH^3 alkal. gemacht (spiessige Krystalle von arsensaur. Ammonium-Magnesium). Das Zinnoxyd wird mit H zu Metall reducirt (conf. §. 455). Flüssigkeiten und Gelées sollen ebenso behandelt und dabei die 20 Grm. Trockensubstanz entsprechende Menge verbraucht werden.

§. **440.** Die **quantitative Bestimmung des Arsens** wird für die hier vorliegenden Zwecke entweder nach der Methode von Levol, oder mittelst Fällung als Arsensulfür bewerkstelligt (vergl. §. 434 u. 435). Erstere ist überall dort anwendbar, wo man Arsensäure in Lösung hat. Man versetzt die zu untersuchende Flüssigkeit mit Ammoniak, bis sie alkalisch geworden und fügt, wenn dies für sich keinen Niederschlag hervorbringt, Magnesiamixtur (vergl. d. vor. Abschn.) zu. Da die, für gewöhnlich bei gerichtlich chemischen Untersuchungen von Körpertheilen vorhandene Phosphorsäure, ebenso Eisenoxyd, Thonerde u. s. w., auch mit in den Niederschlag übergehen würden, so ist es nothwendig zuerst Arsen durch Fällung mit Schwefelwasserstoff von den genannten Stoffen zu trennen. Der erhaltene Niederschlag wird, nachdem in Kalilauge gelöst worden, wieder durch Br etc. zu Arsensäure oxydirt. Die Fällung zu arsensaurer Ammoniak-Magnesia kann bei Gegenwart von salpetersauren und chlorsauren Salzen geschehen. Sicher muss man aber sein, dass keine arsenige Säure mehr vorhanden. Der Niederschlag von arsensaurer Ammoniak-Magnesia ist mit obenerwähntem Gemische von Wasser, Alkohol und Ammoniakflüssigkeit so lange auszuwaschen, bis das mit Salpetersäure neutralisirte Filtrat mit salpetersaurem Silber keinen Niederschlag mehr giebt. Ein zu langes Auswaschen ist zu vermeiden. Der Niederschlag ist auf dem Filter bei 100° zu trocknen und dann zu wägen. Er enthält 60,53 % Arsensäure = 39,477 As.[1]) Noch besser ist es, den Niederschlag möglichst vollständig vom Filter zu entfernen und im Porzellantiegel schwacher Rothgluth auszusetzen, wobei ein Rückstand mit 48,387 % As bleibt. Fresenius[2]) rechnet für je 16 cc Filtrat (nicht Waschwasser) 1 Milligramm arsensaure Ammoniak-Magnesia der durch Wägung gefundenen hinzu. Man kann die Vorbereitung für diese Bestimmung auch nach Anleitung des am Ende des §. 439 über Unters. von Nahrungsmitteln etc. Gesagten ausführen.

Die zweite der oben genannten Bestimmungsmethoden verlangt Abwesenheit derjenigen Metalle, welche wie das As aus der sauren Lösung durch H^2S gefällt werden, sowie Abwesenheit solcher leicht reducirbarer Stoffe, die (wie Salpetersäure, Chlorsäure, Chromsäure, Eisenoxyd etc.) H^2S unter Abscheidung von Schwefel zerlegen. Direct brauchbar ist die Methode, wenn man As als As^2O^3 oder deren Salze in Lösung hat.

Durch die mit HCl versetzte Lösung wird ein Strom gewasch. H^2S geleitet,

---

[1]) Vergl. ferner über diesen Gegenstand H. Rose's Mittheilungen in Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem., Jahrg. 1, p. 418, Wittstein ebend., Jahrg. 2, p. 19 und namentlich die Arbeit Puller's in der Ztschr. f. anal. Chem., Bd. 10, p. 41.

[2]) Anleit. zur quantitat. Analyse. Fünfte Aufl. — Braunschweig — Vieweg. — Ausserdem wäre über diesen Gegenstand noch einzusehen Fresenius Zeitschr. f. analyt. Chemie, Jahrg. 3, p. 206. Jahrg. 7, p. 195 und Puller a. a. O.

bis sie damit gesättigt ist, dann durch die Flüssigkeit so lange gewaschene CO^2 getrieben, bis der überschüssige H^2S wiederum abgegeben worden. Der Niederschlag wird sogleich auf einem vorher getrockneten und tarirten Filter abfiltrirt, mit etwas H^2S haltendem Wasser, zuletzt mit reinem Wasser ausgewaschen und dann bei 100° getrocknet. Mechanisch beigemengter Schwefel lässt sich durch Schwefelkohlenstoff aus dem Niederschlage ausziehen, nachdem man vorher das Wasser durch Auswaschen mit absolutem Alkohol deplacirt hat. 100 Theile des getrockneten Niederschlages enthalten 60,98 Theile Arsen. **Als dosis letalis** bezeichnet man 0,1 Grm. As^2O^3.

Antimon.

§. **441. Vergiftung.** Antimon und seine Verbindungen sind nur selten in der Absicht, eine Vergiftung hervorzurufen, angewendet, aber die Antimonialia sind doch schon wegen ihrer Benutzung als Arzneimittel, als Brechmittel bei Vergiftungen etc. beachtenswerth. Durch unvorsichtigen Gebrauch derartiger Medicamente sind öfter zufällige Vergiftungen herbeigeführt. Da, wie schon aus dem Vorhergehenden theilweise ersichtlich wird, die Reactionen des Antimons mit denen des Arsens vielfach übereinstimmen, so ist auch von diesem Gesichtspunkte aus das Antimon für den Gerichtschemiker von grosser Bedeutung. Wir haben uns ausser mit den Erkennungsmerkmalen des Antimons auch in diesem Abschnitte noch mehrfach mit Methoden zu beschäftigen, mittelst derer As und Sb neben einander sicher constatirt werden können.

§. **442.** Unter den **Antimonpräparaten**, *die für unsere Aufgaben besonders beachtenswerth sind,* sind der *Brechweinstein* und die aus ihm angefertigten pharm. Präparate *(Vinum, Unguentum* und *Emplastrum stibiatum etc.)* zu nennen, ausserdem sind beachtenswerth *Schwefelantimon* [1]), *Sulfur auratum Antimonii = Stibium sulfuratum aurantiacum, Kermes minerale, Antimonseife, Antimonoxyd* und die dieses haltenden Gemenge, endlich das *Antimonchlorid,* dessen Lösung in Salzsäure in der Thierarznei und zu technischen Zwecken gebraucht wird. Auch das Sb (Brechweinstein) kommt häufiger als Bestandtheil von *Farben, Beizen etc. in Zeugen und Tapeten* vor [2]). Antimon bildet einen Bestandtheil des *Schriftletternmetalles* und anderer Metalllegirungen, welche man z. B. zu Löffeln, Theekannen etc. verarbeitet hat. Das Schriftletternmetall mit 75 bis 80 % Pb. und 20—25 % Sb und Sn giebt häufiger zu chron. Vergiftungen Anlass, die theils dem Blei, theils dem Antimon zuzuschreiben sind. Zink haltende Lettern überkleiden sich mit schwarzem Staub (Zinkantimon), zinkfreie mit weissem (Bleicarbonat). Als normaler Körperbestandtheil ist Antimon bisher nicht erkannt worden.

---

[1]) Kautschuk mit Goldschwefel. Von Schwefelantimon kommt im Handel häufig eine durch Ausschmelzen gewonnene Sorte vor, welche grössere oder geringere Mengen von Schwefelarsen enthält. Ueberhaupt wird bei vielen Antimonpräparaten ein Gehalt an Arsen angetroffen.

[2]) D. Ges. vom 5. Juli 1887 rechnet antimonhaltige Farben zu den gesundheitsschädlichen, gestattet aber die Anw. von Schwefelantimon zum Färben von Gummimasse.

§. **443.** Unter den **Wirkungen** der Antimonpräparate, soweit diese überhaupt im Körper resorbirt werden, steht die ekel- und brechenerregende obenan, minder wichtig sind die abführende und schweisstreibende Eigenschaft und die durch Antimonialia vermehrte Schleimabsonderung [1]). Beim Antimonchloride kommt die corrodirende Wirkung in Betracht. Von Veränderungen, die bei Anwendung namentlich grösserer Mengen von Antimonpräparaten am Körper beobachtet werden, verdienen hier die Pusteln genannt zu werden, die nach äusserlicher, mitunter auch innerlicher Anwendung eintreten [2]). Im Allgemeinen gleicht Sb in seinen Wirkungen dem As, das aber schneller resorbirt wird und desshalb rascher wirkt (Schmiedeberg). Im Blute sah Bider nach Einw. von Antimonwasserstoff ähnliche spectroskopische Veränderungen wie nach AsH^3.

Bei Vergiftungen mit Antimonpräparaten beobachtet man ausser den Pusteln im Munde und Oesophagus, oft Geschwüre des Magens, diffuse Röthung der Portio cardiaca und des Darmes (Ileum), welche nach Soleweitschyk von Blutaustritt in und auf der Darmschleimhaut herrühren. Antimon ruft nach ihm starke Erniedrigung des Blutdrucks durch Erweiterung der Gefässe hervor, wie solche auch beim Arsen und Platin beobachtet werden. Saikowsky hat seine beim Arsen citirten Versuche auch auf Antimon ausgedehnt. Beim Verfüttern von täglich $^1/_2$—1 Grm. Antimonsäure traten im Verlaufe von 14—19 Tagen ähnliche fettige Degeneration in der Leber (selten in Nieren und Herz) auf, als beim Arsen, aber geringere Gewichtszunahmen. Bei Benutzung von 0,05—0,1 Grm. Stibium chloratum war nach 4–5 Tagen die Intensität der Fettmetamorphose weit bedeutender [3]). Gäthgens erklärt diese aus dem Zerfall des Eiweisses im Körper, dessen Stickstoff ausgeschieden werde [4]).

§. **444. Resorption.** Die *Form, in der die Antimonpräparate resorbirt werden,* ist unbekannt; bei einzelnen überhaupt noch fraglich, ob sie zur Resorption kommen. Die löslichen Verbindungen des Antimons treten wie die des As, wenn innerlich genommen, bald theilweise in den Harn über, die vollständige Abscheidung erfolgt auch hier ziemlich langsam [5]). In der Leber (und Lunge) kann

---

[1]) Zeitschr. f. Biologie, Bd. 4, p. 40. Vergl. auch Buchheim und Eisenmenger a. a. O. und Radziejewski, Arch. f. Anat. u. Phys. Jg. 1871, p. 472, Hermann, „Lehrb. d. Toxicol.“, Ackermann im Arch. f. pathol. Anatom., B. 25 (1863), Lewin ib. B. 74 (1878), Soloweitschyk im Arch. für exper. Pathol. und Pharmacol., B. 13, p. 438 (1880). Tödtliche Vergiftung eines Menschen beschrieb Ranke in den Friedreich'schen Blättern f. ger. Med. Jg. 30 p. 241.

[2]) Ueber das Vorkommen von Eczemen nach Gebrauch von Kleidungsstücken, welche mit antimonhaltigen Farben tingirt sind, siehe Kaiser im Repert. f. anal. Chem. Jg. 3, No. 8.

[3]) A. a. O. und Centralblatt f. med. Wissensch., No. 23. 1865.

[4]) Ueber *chron.* Vergiftungen vergl. auch Mayrhofer in Hellers Arch. B. 3 p. 356 (1846), Gäthgens in Med. Centrbl. N. 18.

[5]) Vergl. Millon's und Laveran's Mitth. in der Comptes rendues. 21,

man bei innerlicher Anwendung von Antimonpräparaten nach Jaillard einen Theil des Antimons zu finden hoffen, ebenso im Blute. Von besonderer Wichtigkeit für die gerichtliche Untersuchung auf Antimon sind der Darmtractus (weil wie durch die Nieren, auch durch Leber und Darmdrüsen Sb abgeschieden wird) und, wenn Brechen erfolgte, die ausgebrochenen Massen [1]).

§. **445. Art der Anwendung.** Grosse Schwierigkeit hat es für den Chemiker, Anhaltspunkte für die Beantwortung der Frage zu schaffen, *unter welchen Umständen das Antimon*, *welches er bei einer gerichtlichen Untersuchung nachweisen konnte, in das Object gelangte*, ob zufällig, ob als Medicament, oder in der Absicht eines Giftmordes; ebenso ob die Dosis, die in einen Körper kam, als tödtlich oder nicht tödtlich anzusehen ist [2]). Lewin giebt als *Minimaldose 0,06 Grm.* Brechweinstein an, aber oft ist es in viel grösserer Dosis ertragen worden. Hat es auch hier allerdings keine grosse Schwierigkeit zu ermitteln, wie viel Antimon noch vorhanden *ist*, so ist es doch oft nicht möglich festzustellen, wie viel ursprünglich vorhanden *war*, besonders dort, wo nicht alles Erbrochene und alle Excrete vorsichtig gesammelt werden konnten.

§. **446.** Auch das Antimon wird noch **jahrelang in einer Leiche nachweisbar bleiben.** Ein zufälliges Hineingelangen des-

---

p. 637. Ferner Bellini, dessen Publication in „Lo Sperimentale“ ich nur aus einem Referat des Jahresber. für Pharmacie, Bd. 2 (1868), p. 453 kenne.

[1]) Ueber Vertheilung von Antimon im Thierkörper arbeiteten Chittenden und Blake (Stud. from the labor. of phys. chemistry Yale Univers. V. 2, p. 68). Nach Einführung von Kaliumantimontartrat fand man in 100 Grm. Organ Antimon in Milligr. in

	I	II	III	IV^a	IV^b	V^a	V^b	VI^a	VI^b
Leber	12,21	2,38	4,03	2,76	2,96	5,85	5,14	9,60	2,28
Gehirn	2,18	2,22	—	3,63	4,40	1,51	0,51	Spur	Spur
Herz } Lunge }	2,18	1,47	—	1,93	Spur	0,66 0,36	Spur 1,28	2,22	Spur
Nieren	1,25	5,21	1,72	6,34	1,92	2,15	0,12	7,40	Spur
Magen und Darm	1,08	2,04	—	0,92	15,30	—	—	—	—
Dickdarm	—	—	—	—	3,05	—	—	—	—

I Katze — 0,12 Grm. Tart. stib. subcutan; Tod nach 2^h. — II Kaninchen 0,082 Grm. in 3 Dosen; Tod nach 22^h. III Katze 0,150 Grm., Tod nach $4^1/_2{}^h$. IV^a Kaninchen 0,88 Grm. in 2 Dosen subcutan. Tod nach $4^1/_2{}^h$. IV^b 0,24 Grm. in 2 Dosen per Rectum. Tod während der Nacht. V^a Hund in Summa 0,762 Grm. in kleinen Dosen, V^b 2,073 Grm. Sb^2O^3 in kleinen Dosen beide per os, beide Thiere nach 17 Tagen getödtet. VI^a Kaninchen in Summa 2,34 Grm. Tart. stib. in kleinen Dosen. Tod nach 1 T. — VI^b in aequiv. Menge Sb^2O^3 (1,08 Grm.), zur selben Zeit getödtet. — In V^a in d. Speicheldrüsen 2,27, in d. Milz 0,8, in d. Knochen 0,23, im Blute 0,5. In V^b enth. d. Blut nur Spuren.

Mit der Milch von Kühen, welche ziemlich viel Brechweinstein erhalten hatten, konnte Baum keine schädlichen Wirkungen beobachten.

[2]) So muss ich z. B. sagen, dass der in England vorgekommene Process Prichard, bei dem Vergiftung mit Brechweinstein zur Verhandlung kam, manche Angriffspunkte darbietet.

selben in die Leichenreste ist weniger als beim Arsen zu befürchten.

§. **447.** Hinsichtlich der **Abscheidung des Antimons** aus organischen Gemengen ist dem bereits Mitgetheilten wenig hinzuzufügen. Auch hier ist namentlich die Zerstörung mit chlorsaurem Kali zu empfehlen (§. 418, I). Das beim Verdünnen mit Wasser sich abscheidende basische Chlorid löst sich in Weinsäuresolution.

§. **448. Nachweis.** Antimonchlorid wird weit leichter durch Schwefelwasserstoff präcipitirt, als Arsensäure, wenn man nur nicht wegen des oben bezeichneten Verhaltens des Antimonchlorides den Schwefelwasserstoff in zu saure Lösung bringt. Das gefällte Schwefelantimon ist *orange;* in Aetzammoniakflüssigkeit und Lösungen von saurem schwefligsaurem Natron fast *unlöslich*; in Schwefelalkalilösungen und Schwefelammonium löst es sich wie Schwefelarsen, in Salzsäure von gewöhnlicher Concentration *löst es sich beim Erwärmen leicht.* Von Brom wird es leicht zersetzt, so dass bei darauf folgender Behandlung mit weinsäurehaltigem Wasser alles Antimon in Lösung geht. Wird Schwefelantimon oder eine andere Antimonverbindung mit Salpetersäure erhitzt, so bleibt ein grösserer Theil des Antimons als Antimonoxyd (antimonsaures Antimonoxyd) ungelöst zurück. Mit der hinreichenden Menge von salpetersaurem Alkalisalz oder einem Gemenge von salpetersaurem und kohlensaurem Salz verpufft, werden das Antimon und seine Verbindungen in antimonsaures Salz verwandelt. Ist die Verpuffung mit Kalisalzen vorgenommen, so entsteht lösliches antimonsaures Kali, hat man dazu Natronsalz genommen, so bildet sich in warmem Wasser *schwer lösliches* metantimonsaures Natron. Arsen giebt unter letzteren Umständen leicht lösliches Natronsalz. Will man Arsen neben Antimon nachweisen, so kann man den zuerst erhaltenen Schwefelwasserstoffniederschlag mit Ammoniumcarbonat behandeln, das ungelöste Antimonsulfid durch Filtration trennen, die Lösung des Arsensulfides zur Trockne bringen und, wie früher gezeigt, mittelst salpetersaurem Natron verpuffen. Das im kohlensauren Ammoniak unlösliche Schwefelantimon wird ebenfalls mit salpetersaurem Natron oxydirt, das Oxydationsprodukt mit warmem Wasser ausgezogen. Das in Wasser schwer lösliche antimonsaure Natron kann später in Schwefelsäure gelöst und im Apparate von Marsh wie arsenhaltige Stoffe geprüft werden, oder es kann, mit Cyankalium gemengt, durch Glühen im Porzellantiegel zu Metall reducirt werden, wobei indessen kleine Mengen von Antimon durch Verdunstung verloren gehen.

§. **449.** Das **Verhalten des Antimons im Marsh'schen Apparate** gleicht nach Thompson [1]), Pfaff [2]) und Anderen [3]) dem des

---

[1]) Journal f. prakt. Chem., Bd. 11, p 369.

[2]) Poggendorff's Annal. f. Phys., Bd. 40, p. 339.

[3]) Vergl. Simon in Poggendorffs Annal. f. Phys., Bd. 42, p. 369, ferner Vogel, Journal f. prakt. Chem., Bd. 13, p. 57, Buchner in dessen Repertor. f. Pharm., Bd. 63, p. 250, Meissner und Hankel im Journal f. prakt. Chem., Bd. 25, p. 243. Vergl. auch Ch. Ctrbl. Jg. 1890, II, p. 893.

Arsens. Der gasförmige Antimonwasserstoff wird unter ähnlichen Umständen wie der Arsenwasserstoff zerlegt und einen Anflug von Antimon liefern. Angezündet, verbrennt dieser Antimonwasserstoff mit grünlich weisser Flamme zu Antimonoxyd und Wasser. Ein wesentlicher Unterschied zwischen Arsen- und Antimonwasserstoff besteht darin, *dass ersterer intensiven Knoblauchgeruch besitzt, letzterer geruchlos ist.* Auch das Verhalten dieser beiden Verbindungen gegen Silberlösungen bietet Verschiedenheiten. Während Arsenwasserstoff Silber reducirt und sein Arsen in gelöst bleibende arsenige Säure umgewandelt wird, giebt Antimonwasserstoff einen braunen Niederschlag (vergl. §. 437, I) und in der Flüssigkeit findet sich *kein* Antimon [1]). Aus dem Niederschlage kann man das Antimon durch Weinsäure in Lösung bringen.

Ueber die Unterschiede des Arsen- und Antimonspiegels ist in §. 438 das Nöthige mitgetheilt worden.

Unstatthaft ist es, das Gasgemisch des Marsh'schen Apparates, in dem Antimon nachgewiesen werden soll, über Kali zu leiten. Festes Aetzkali zersetzt Antimonwasserstoff, während Arsenwasserstoff grossentheils (p. 386) unzersetzt bleibt. Leitet man Antimonwasserstoff durch ein hinreichend langes Rohr mit linsengrossen Kalistücken, so wird Antimonwasserstoff zersetzt; die Kalistücke nehmen, namentlich wenn sie etwas feucht sind, eine dunkel metallglänzende Oberfläche an. Gleichzeitig vorhandener AsH^3 geht unabsorbirt durch und liefert später in der glühenden Glasröhre den ihm zukommenden Beschlag.

Antimonwasserstoff ist überhaupt weit mehr zur Zersetzung geneigt, als Arsenwasserstoff und es liefert deshalb der Marsh'sche Apparat das Antimon nicht so vollständig, als das Arsen [2]). Goldchlorid wird von Antimonwasserstoff schneller als von Arsenwasserstoff reducirt; auch concentrirte Schwefelsäure zersetzt, ebenso Kalilauge [3]). Die geringe Widerstandsfähigkeit des SbH^3 erkennt man z. B. auch im Zusammenwirken mit H^2S. Ersterer wird, auch trocken und bei Anwesenheit von Luft und Wasser, namentlich bei Insolation, zersetzt (Brunn), während AsH^3 nur bei Gegenwart von Luft und, besonders schnell, von Wasser zersetzt werden soll. Ueber die niedrigere Dissocionstemperatur wurde schon in §. 438 gesprochen.

§. **450.** Von **Reactionen** des Antimon sind noch folgende hervorzuheben. Man bereitet, um sie anzustellen, am besten eine Lösung von reducirtem Antimon in Salzsäure unter Zusatz von

---

[1]) Vergl. hierüber auch Hofmann in Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 115, p. 287, wo der Nachweis geliefert wird, dass diese Methode selbst zur quantitativen Bestimmung beider geeignet ist.

[2]) Der schwarze antimonhaltige Absatz, welcher sich im Apparate von Marsh aus der Flüssigkeit abscheidet, muss später abfiltrirt und auf Antimon weiter geprüft werden.

[3]) Vergl. Himmelmann im Apotheker. Jg. 1867, p. 327.

etwas Salpetersäure und entfernt später durch vorsichtiges Erwärmen die Salpetersäure wieder. Wenn man direct das Schwefelantimon in Salzsäure gelöst hat, so muss so lange erhitzt werden, bis aller Schwefelwasserstoffgeruch verschwunden.

1) Zunächst ist noch einmal an die orange Farbe des durch Schwefelwasserstoff aus den sauren Lösungen des Antimons und seiner Verbindungen gefällten Schwefelantimons zu erinnern. Sowohl aus Lösungen, welche Antimonoxyd, als auch solchen, die Antimonsäure enthielten, wird dieser Niederschlag als dreifach Schwefelantimon gefällt werden, dem aber in letzterem Falle freier Schwefel und — falls bei Gegenwart von Weinsäure gefällt wurde — etwas Supersulfid beigemengt sind. Auch bei der Fällung des Schwefelantimons ist es rathsam, Gegenwart von Salpetersäure, Chlorsäure und anderen oxydirenden Stoffen zu vermeiden. Die Löslichkeitsverhältnisse des Schwefelantimons wurden in §. 448 besprochen. An der Lösung von Sb^2S^3 in Na^2S lässt sich Antimon electrolytisch abscheiden (Chittenden und Blake haben die obencitirten Untersuchungen so ausgeführt und bei Controlversuchen mindestens 75 % des angew. Sb so wieder erhalten). Hier will ich noch besonders darauf hinweisen, dass beim Erhitzen von Schwefelantimon oder dessen, durch Einwirkung warmer Salpetersäure gewonnenen, Oxydationsprodukten mit Cyankalium (vide Arsen §. 437) sowohl an der Luft wie im Strome von Kohlensäure (Babo'sche Nachweisungsmethode) *kein* Antimon-Beschlag entsteht. Dagegen verflüchtigt sich beim Erhitzen des Metalles oder eines Gemisches von Schwefelantimon oder Antimonoxyden mit Cyankalium im Strome von Wasserstoff (Berzelius-Duflos-Hirsch), ein Theil des Sb und bildet an den kälteren Theilen des Apparates einen Anflug.

Bei dem Reductionsversuche mit Kohle im Glasröhrchen, wie er (§. 437. III) für As beschrieben worden, erfolgt kein Beschlag von Sb, ebenso nicht beim Erhitzen mit Cyankalium oder oxalsaurem Natron. Dagegen glaube ich die beim As beschriebene Reductionsmethode Zwenger's empfehlen zu können, um das Sb aus seinen Verbindungen zu reduciren. Man hat hiebei den Vortheil, dass durch Verflüchtigung kein Sb verloren geht. Der dort bleibende Rückstand wird mit Wasser ausgelaugt, das ungelöst bleibende Antimon decantirt und weiter verarbeitet. Man würde gut thun, vor der Behandlung mit dem Oxalate das Schwefelantimon mit concentrirter Salpetersäure zu oxydiren, da es sonst nicht völlig reducirt wird.

2) Die salzsaure Lösung des Antimons giebt ferner, wenn sie nicht allzuviel freie Säure enthält, mit Wasser weissen Niederschlag von basischem Chlorid, welcher sich leicht in Weinsäure löst.

3) Eine Probe der salzsauren Lösung des Antimons wird vorsichtig soweit abgedampft, bis der grösste Theil der überschüssigen Säure entfernt ist. Der flüssige Rückstand wird in eine flache Platinschale (Höhlung eines Platindeckels) gegossen. Legt man in die Flüssigkeit dann ein Stück Zink (oder Magnesium), so schlägt sich, aus concentrirten Lösungen sogleich, aus verdünnten nach

einiger Zeit, eine Schicht von Antimon[1]) auf dem Platin nieder. Bei concentrirteren Lösungen entsteht ausserdem noch ein braunschwarzer oder schwarzer Niederschlag von Antimon. 0,00005 Grm. Sb in 1 cc. Flüssigkeit (mit etwa 2 Tropfen freier HCl) lieferte Fresenius, von dem diese Methode herrührt, nach ¼ Stunde noch deutliche Reactionen. Die Grenze scheint bei Verdünnungen von 1 : 30000 zu liegen [2]). Salpetersäure soll nicht zugegen sein. Wesentlich verbessert wird dieser Nachweis durch die Beobachtung von Pieszczek, dass Sb auch durch Zinn niedergeschlagen wird. (Kupfer würde fleischfarbenen Ueberzug geben und dadurch erkannt werden).

Zinnchlorür giebt unter ähnlichen Umständen (Zn) zwar auch eine Ueberzug von Zinn, indessen ist derselbe grau, nicht braunschwarz. Er ist ferner in Salzsäure, besonders erwärmter, leicht löslich, während der Antimonniederschlag sowohl in kalter, als (bei kurzer Einwirkung) kochender verd. Salzsäure unlöslich ist. Sind Zinn und Antimon miteinander vorhanden, so ist der Niederschlag weniger dunkel braunschwarz und es scheint die Gegenwart des Zinns die Empfindlichkeit der Reaction zu vermehren. Ein solcher Niederschlag giebt das Zinn an kalte Salzsäure, das Antimon aber erst an ein Gemisch von Salzsäure und Salpetersäure ab. Arsenverbindungen werden unter gleichen Umständen theilweise in Arsen (festem Arsenwasserstoff), theilweise in AsH^3 verwandelt, letzteres entweicht, ersteres legt sich nicht an das Platin, sondern an das Zinn oder es schwimmt in Flocken in der Flüssigkeit. Sind As und Sb neben einander anwesend, so verursacht ersteres keine Störung.

Ueber das Verhalten der Antimonpräparate bei dem elektrolytischen Versuche Bloxam's siehe §. 438, VI. Andere Reactionen wurden schon beim Arsen besprochen (§. 439).

Hat man Antimon constatirt, so ist als **Corpus delicti** ein Antimonspiegel und eine Probe Schwefelantimon einzureichen.

§. **451.** Von den **Eigenschaften** *des Antimons und seiner wichtigeren Verbindungen* mögen folgende hervorgehoben werden:

Metallisches Antimon ist silberweiss, grob krystallinisch. Es krystallisirt in Rhomboëdern, ist so spröde, dass es leicht in Pulver verwandelt werden kann. Spec. Gewicht 6,712. Bei 425° C. schmilzt es, bei starker Rothglut verflüchtigt es sich. In sauerstofffreier Luft bleibt es dabei unverändert, in sauerstoffhaltiger Luft oxydirt es sich zu weissem Sb^2O^3 (SbO^2. — Vor dem Löthrohre auf Kohle weisser Beschlag). Die sich bildenden Dämpfe sind, wenn das Antimon frei von Arsen war, *geruchlos*.

Das Antimon wird von kalter Salzsäure, ebenso von verdünnter und concentrirter kalter Schwefelsäure nicht angegriffen. Concentrirte heisse Salzsäure löst fein vertheiltes Antimon zu Chlorid. Salpetersäure oxydirt das Antimon, lässt aber den grössten Theil des Oxydationsproduktes ungelöst als weisses Pulver zurück. Königswasser löst leicht.

Chlor (Salzsäure und chlorsaures Kali), Brom, Jod wirken heftig auf

---

[1]) Ueber die Beschaffenheit dieses Antimons siehe auch Böttger im Ch. Ctrbl., Jg. 3, p. 519. Bleihaltiges Zink muss vermieden werden.

[2]) Vergl. Fresenius in der Zeitschr. f. anal. Chem., Jg. I, p. 443, auch Fresenius, „Anleitung zur qualitat. Analyse", ferner Ch. Ctrbl. Jg. 1892, I, p. 412.

Antimon, indem sie resp. Chlorid (Superchlorid bei Anwendung von trocknem Chlor und Ueberschuss desselben), Bromid oder Jodid bilden. Schwefel verbindet sich beim Erwärmen mit Antimon.

Antimonoxyd stellt eine weisse krystallinische Substanz dar. Es wird beim Erhitzen gelb, schmilzt ziemlich leicht, erstarrt beim Erkalten krystallinisch und ist erst bei weit höherer Temperatur flüchtig, als arsenige Säure. Mit Schwefelantimon lässt sich Antimonoxyd in allen Verhältnissen zusammenschmelzen (Vitrum antimonii etc.).

Antimonoxyd ist in Wasser sehr wenig löslich, es wirkt nicht auf Lackmus. Salzsäure und Weinsäure lösen es. Mit kohlensaurem Kali zusammengeschmolzen, bildet es antimonigsaures Kali, welches aber durch Wasser unter Abscheidung der antimonigen Säure zerlegt wird.

Kali, Ammoniak und ihre Carbonate bringen in den Lösungen des Antimonoxydes (in Salzsäure) weisse Niederschläge hervor, die sich im grösseren Ueberschusse des Fällungsmittels lösen. Aus den Lösungen in kohlensaurem Kali wird allmählig Antimonoxyd abgeschieden.

Gelbes Blutlaugensalz fällt weissen Niederschlag, der in Salzsäure unlöslich ist und allmählig blau wird.

Wird Antimonoxyd, in Wasser suspendirt, die Flüssigkeit auf eine Porzellanplatte getröpfelt und verdunstet, dann der noch warme Rückstand mit einem Tropfen von salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak befeuchtet, so entsteht ein schwarzer Flecken von Silberoxydul. Ebenso giebt eine Lösung von Antimonoxyd in Kali mit salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak einen schwarzen, in *Ammoniakliquor unlöslichen* Niederschlag. Antimonsäure giebt diese Reactionen nicht. Goldlösungen und die Lösungen von übermangansauren Salzen werden durch Antimonoxyd reducirt; man verwendet zu diesen Versuchen eine Lösung in Salzsäure. Antimonsäure reducirt Goldlösung etc. nicht, scheidet aber aus Lösungen von Jodkalium Jod ab.

Unterschwefligsaures Natron fällt aus schwach salzsaurer Lösung des Oxydes rothen Niederschlag (Antimonzinnober).

Brechweinstein krystallisirt in Rhombenoctaëdern und Combinationen derselben; er ist in etwa 15 Theilen kalten und 2 Theilen kochenden Wassers löslich. Die wässrige Lösung schmeckt süsslich-metallisch; sie zersetzt sich mit der Zeit unter Abscheidung eines weisslichen Pulvers. Alkohol präcipitirt das Salz aus seiner Lösung. Trocken erhitzt, bräunt sich der Brechweinstein, stösst anfangs Wasser, dann nach Karamel riechende Dämpfe aus und hinterlässt schliesslich eine kohlige Masse, aus der Wasser kohlensaures Kali auszieht. Zeigt sich bei stärkerem Erhitzen ein Geruch nach Knoblauch, so war der Brechweinstein mit Arsen verunreinigt. Für Brechweinstein sind als specifische Reactionen anzuführen:

Ammoniak und kohlensaures Ammoniak fällen Anfangs nichts, später Antimonoxyd unvollständig. Salpetersäure und Schwefelsäure bewirken weissen, im Ueberschusse des Lösungsmittels unlöslichen Niederschlag. Salzsäure giebt weissen, im Ueberschusse löslichen Niederschlag.

Gelbes Blutlaugensalz giebt keine Fällung. Gerbsäure fällt voluminösen gelblichen Niederschlag. Eisenchlorid bringt nach Claus in verdünnter Lösung einen gelben Niederschlag hervor, der sich im Ueberschusse der Eisenchloridlösung löst. Setzt man weniger der letzteren hinzu, als zu völliger Lösung des ursprünglich entstandenen Niederschlages nothwendig ist, so wird der Niederschlag gallertartig. In concentrirteren Lösungen entsteht nur gelbe Färbung (Unterschied von den übrigen officinellen Antimonpräparaten). Schwefelwasserstoff verursacht nur orange Färbung. Ein Niederschlag entsteht erst auf Zusatz von Salzsäure.

Das Dreifach-Schwefelantimon findet sich (als Grauspiessglanzerz) meistentheils in strahlig krystallinischen, graumetallglänzenden Massen. Spec. Gew. = 4,62. Im amorphen Zustande wird es (unter dem Namen Kermes minerale, Stibium sulfuratum rubeum etc. und zwar mit Antimonoxyd gemengt) angewendet; es hat in diesem rothbraune oder rothorange Farbe.

Beide Formen des Schwefelantimons sind bei erhöhter Temperatur schmelzbar, sie verbrennen an der Luft zu Antimonoxyd (antimonsaurem Antimonoxyd) und schwefliger Säure. Durch Wasserstoff werden sie in der Hitze vollständig, durch Cyankalium und oxalsaures Natron unvollständig reducirt. In Wasser sind beide unlöslich. Concentrirte heisse Salzsäure, ebenso Königswasser lösen sie, erstere unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Salpetersäure oxydirt, löst aber vom entstehenden Oxyde nur wenig. Kochende Lösungen von Alkalihydraten oder kohlensauren Alkalien lösen in der Hitze das Schwefelantimon, die Lösung giebt später einen Niederschlag von Kermes. Mit Alkalihydraten oder kohlensaurem Alkali lässt es sich zusammenschmelzen. Ammoniakliquor und wässrige Lösung von Ammoniumcarbonat lösen fast gar nicht, man kann dadurch einen eventuellen Gehalt von Schwefelarsen ausziehen.

Fälschlich als Fünffach-Schwefelantimon (Stib. sulfuratum aurantiacum) benannt, wird es, mit freiem Schwefel gemengt, in der Medicin angewendet. In Wasser ist es unlöslich, wird aber von demselben allmählig zersetzt, indem Antimonoxyd entsteht.

Antimonchlorid bildet eine fast farblose, krystallinische Masse von Butterconsistenz, die bei 73° schmilzt und gegen 223° siedet.

§. 452. Die **quantitative Bestimmung** des *Antimons* geschieht in Form des Dreifach-Schwefelantimons durch Fällung mit H^2S aus der salzsauren, mit Weinsäure versetzten Lösung. Der Niederschlag ist zu trocknen d. h. in einem Porzellanschiffchen in eine Glasröhre zu bringen und im Kohlensäurestrome so lange zu erhitzen, bis kein Verlust mehr stattfindet. Der Rückstand soll in Salzsäure völlig löslich sein. Nach Bunsen [1]) ist es vortheilhaft, das Schwefelantimon in antimonsaures Antimonoxyd überzuführen und als solches zu wägen. Man erreicht dies durch Erhitzen mit dem 30—50fachen Gewichte (gelben) Quecksilberoxydes im Porzellantiegel. Man erwärmt, bis die Entwickelung grauer Dämpfe sich zeigt, mässigt dann die Hitze, so dass allmählig das Hg abdunstet. Die letzten Spuren des Quecksilberoxydes entfernt man endlich über der Gebläselampe. 100 Theile Dreifach-Schwefelantimon enthalten 71,47 Theile Sb. 100 Theile antimonsauren Antimonoxydes enthalten 78,98 Theile Sb.

Zinn.

§. 453. **Allgemeines.** Einige Präparate des Zinns, z. B. das sogenannte *Zinnsalz* (Zinnchlorür) finden technische Verwendung, wodurch Gelegenheit geboten wird zu zufälligen Vergiftungen. Auch *Anilinfarben*, dann der amerikan. „*Demerarazucker*“, die mit Zinnchlorid angefertigt sind, wären hier zu nennen. Oft werden *Geräthe aus Zinn* oder dessen Legirungen, auch mit Zinn überzogene Metallapparate, Büchsen für Conserven etc. beim Bereiten und Aufbewahren von Speisen angewendet, trotzdem das Metall und seine Legirungen nicht so indifferent sind, als man für gewöhnlich annehmen möchte. Uebrigens kommt bei der sanitätspolizeilichen Beurtheilung von sogenannten Zinngeräthen auch der Bleigehalt, den viele besitzen, in Betracht. Ich will hier auf sehr bleireiche Legirungen hinweisen, aus denen man im Handel Thee-, Ess- und Vorlegelöffel antrifft [2]).

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 106, p. 3.

[2]) Vergl. Berliner klin. Wochenschr. 1865, Nr. 37, p. 378. Ueber eine Vergiftung mit Aepfeln, welche in einem, mit bleihaltigem Zinn überzogenen Gefässe aufbewahrt waren, ist nachzulesen Med. and surg. Report. Jahrg. 1868, p. 116.

Auch das Stanniol, wie man es im Verkehre findet, ist nicht immer reines Zinn, sondern enthält mehr oder minder, minunter bis 88 %, Blei [1]).

Auch auf die mancherlei Uebereinstimmungen ist aufmerksam zu machen, die sich in den chemischen Reactionen des Zinns einerseits und des Arsens und Antimons andererseits zeigen.

§. **454.** Die **Wirkungen** der Zinnpräparate auf den thierischen Körper sind noch wenig bekannt [2]). Nach Orfila u. A. ruft das lösliche *Zinnchlorür* schon in kleinen Dosen Veränderungen in den Geweben hervor, ähnlich dem Aetzsublimate. Auch andere lösliche Verbindungen des Zinns, ferner die *Oxyde* (diese aber gewiss erst in grösseren Dosen) sollen ähnlich wirken. Als eine heftig wirkende Substanz ist das früher hie und da als Aetzmittel benutzte *Zinnchlorid* zu nennen, welches, wie auch seine *Doppelverbindung mit Chlorammonium* — Pinksalz —, ferner *zinnsaures Natron* und *Zinnoxydul-Natron* in der Färberei Anwendung gefunden haben [3]).

---

[1]) The chemical News. Jg. 1862. Kayser fand bei Einwirkung versch. Agentien auf Weissblechbüchsen, dass 100 Grm. wässriger Flüssigkeit in Milligr. Sn gelöst hatten

Gehalt nach		30 Tagen	60 Tagen	90 Tagen	150 Tagen	270 Tagen	1 Jahr
Essigsäure	0,5 %	1,4	2,0	2,5	2,8	3,1	4,1
	2,0 %	3,2	3,4	4,0	4,2	4,7	5,1
Weinsäure	0,2 %	4,9	5,8	7,2	7,9	8,2	10,0
	0,5 %	12,0	18,7	21,0	22,4	36,8	42,9
Aepfelsäure	0,2 %	5,1	5,4	6,4	6,8	7,2	7,9
	0,5 %	10,6	16,1	17,5	18,2	20,6	22,9
Chlornatrium	0,2 %	—	—	Spur	Spur	1,4	2,3
	0,5 %	—	Spur	1,2	2,2	3,3	5,4

Ch. Ctrbl. Jg. 1894, I, p. 517.

Ueber Gehalt von Gemüseconserven an Pb, Cu, Zn siehe Adam in d. Vjschr. über Fortschr. d. Chemie d. Nahrungsmittel, B. 8, p. 202 (1893), Mende u. A. — Mende fand in 800 Grm. Ananas 0,151 Grm. Sn, in einer Dose Hummer 0,01 Grm., einer Dose Aepfeln 0,007 Sn. Ungar und Bodländer erhielten aus Spargeln (0,04 %), desgl. aus Apricosen- und Erdbeerconserven Sn und zwar nicht nur aus der Flüssigkeit, sondern auch der festen Subst. der Conserve (Arch. d. Ph. Jg. 1884, p. 68). Die deutschen gesetzl. Bestimmungen betr. Bleigehalt des Zinn s. unter Blei (§. 490, Anm. 6). S. ferner Revue intern. des Falsifications Jg. 1894, p. 191.

[2]) Vergl. Poumet in den Annal. d'hyg. publ. Jg. 1845 Juillet et Octob., besonders auch Gobley ib. Sér. II, Nr. 61. Janv. 1869, p. 237, Orfila, „Lehrbuch der Toxikologie", in welchem eine Vergiftung am Menschen, allerdings ohne tödtlichen Ausgang, mitgetheilt wird. Christison spricht von einer tödtlich ausgehenden Selbstvergiftung („A treatise of poisons"). Ein nicht ganz aufgeklärter Fall, bei dem auf zinnernem Teller feucht gewordenes Kochsalz gewirkt haben soll, wird von Meinel in der Deutschen Klinik, Jg. 1851, erzählt. Eine Arbeit über die Wirkungen des Zinns auf den thier. Org. veröffentlichte White im Arch. f. exp. Pathol. und Pharm., B. 13, p. 53 (1881). Vergl. ferner Unger und Bodländer in der Ztschr. f. Hygiene, B. 2 (1887).

[3]) D. Ges. vom 5. Juli 1887 bezeichet zinnhaltige Farben als gesundheitsschädlich, gestattet aber Musivgold bei Umhüllungen oder Schutz-

Dass das zum Bronciren, früher auch als Wurmmittel, angewendete *krystallinische Zinnsulfid* oder seine als Malerfarbe empfohlene *amorphe Modification* im Körper zur Lösung gelangen, ist unwahrscheinlich. Wenn Zinn nach White einige Aehnlichkeit in der Wirkung mit Blei besitzt, so glaubt genannter Autor, dass das Zustandekommen chronischer Vergiftungen wahrscheinlich dadurch erschwert sei, dass das Zinn nach Einführung seiner Salze von den Schleimhäuten nicht in's Blut resorbirt wird. Nach Subcutananwendung fand White den, oft Eiweiss und Blasenepithel führenden, Harn, dessen Menge verringert war, 4—5 Tage lang zinnhaltig. Nach Unger und Bodländer wirkt Zinn ätzend auf den Darm und sie halten es für möglich, dass in Zinnbüchsen versandte Conserven, wenn das event. aufgenommene Zinn auch nicht in gelöster Form in ihnen vorkomme, allmählig unter Einfluss des Verdauungsprocesses das Zinn löslich werden lassen, so dass es in den Saftstrom aufgenommen und schädliche Wirkungen veranlassen könne. Mit der Nahrung eingeführtes Zinn verlasse den Körper theilweise mit dem Harn. Bei den Thieren brächten auch nicht ätzende Zinnverbindungen, subcutan und mit der Nahrung per os beigebracht, progressive Lähmungen des Centralnervensystems und dergl. zu Stande. Siehe ferner Patenko in den Archives de Phys. Jg. 1886, p. 33. Direct behauptet wird z. B., dass 270 Soldaten, welche im Lager bei Utrecht in Blechdosen conservirte Speisen genossen hatten, unter gastroënteritischen Symptomen erkrankten, dass in New-York 6 Personen nach Genuss von in Blechdosen aufbewahrten Tomaten mehr oder minder stark zu leiden hatten, aber es wird auch z. B. von Lehmann behauptet, Zinnvergiftungen würden beim Menschen selten durch Zinngefässe bedingt und manche dafür ausgegebene Erkrankung sei auf Ptomain zurückzuführen.

§. **455.** Für die **Abscheidung** des Zinns aus organischen Gemengen, die Zerstörung der organischen Substanzen, die Fällung durch Schwefelwasserstoff etc. ist dem für As und Sb Gesagten nichts Wesentliches hinzuzufügen (§. 436, 450. 3 etc., §. 418. I). Der Niederschlag von Zinnsulfid, welchen wir mit H^2S in einer durch Zerstören mit chlorsaurem Kali und Salzsäure erhaltenen Flüssigkeit hervorbringen, ist *blassgelb.* Das Zinnsulfid ist in Ammoniak und in den Lösungen von kohlensaurem Ammoniak und von saurem schwefligsaurem Natron *unlöslich, löslich* dagegen in *Schwefelammonium* und *Schwefelalkalien.* Man kann daher die Trennung vom Arsensulfid wie beim Antimon vornehmen. Das gelbe Schwefelzinn, ebenso die Oxyde des Sn werden durch Cyankalium partiell zu Metall reducirt, da aber das entstehende Zinnmetall schwer flüchtig ist, so hat man bei Ausführung des Versuches im Glasröhrchen keinerlei Verflüchtigung des Metalles zu

---

bedeckungen von Gefässen, in denen Nahrungsmittel etc. aufbewahrt werden, desgl. Zinnoxyd und Zinnlegierungen in kosmetischen Mitteln, Email, Spielwaaren.

befürchten. Das reducirte, durch Wasser von den sonstigen Bestandtheilen des Schmelzrückstandes befreite Zinn *ist in Salzsäure von gewöhnlicher Concentration schon in der Kälte, leicht bei vorvorsichtigem Erwärmen, löslich.* Das Zinn fliesst leicht zu Tropfen zusammen, die man nach dem Auslaugen der Schmelze findet und von denen man eine Probe als **Corpus delicti** aufbewahren kann. Im Achatmörser verrieben, müssen sie sich zu glänzenden Flittern abplatten lassen. Zinnsulfid ist auch in Salzsäure löslich. Kochende Oxalsäuresolution löst gleichfalls (während sie das Sulfür unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff in weisses unlösliches Oxalat umwandelt). Arsensulfür wird von conc. heisser Oxalsäurelösung äusserst langsam, Antimonsulfür etwas schneller gelöst, beide werden aber durch Schwefelwasserstoff aus der Lösung völlig wieder präcipitirt, was bei den Lösungen des Zinns in dieser Säure nicht der Fall ist. Salpetersäure oxydirt sowohl das Schwefelzinn wie Zinnmetall zu Zinnoxyd, welches weiss und in NO^3H fast unlöslich ist. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrome wird SnO^2 zu Metall reducirt (Unters. von Farben, Nahrungsmitteln etc. nach D. Ges. v. 5. Juli 1887, §. 10. Conf. beim Arsen §. 439). Mit salpetersauren Salzen [1]) zusammengeschmolzen, verwandelt sich das Schwefelzinn in zinnsaures Salz (§. 418. XI). Zinnsaures Natron stimmt in der Schwerlöslichkeit mit dem antimonsauren Natron überein und kann wie dieses benutzt werden, um Zinn von Arsen zu trennen (es ist ebenfalls in heissem Wasser schwerer löslich, als in kaltem). Die schwefelsaure Lösung des zinnsauren Natrons *giebt ebensowenig wie irgend eine lösliche Verbindung des Zinns im Apparate von Marsh Reactionen, wie sie für As und Sb charakteristisch sind.* Wir erkennen nur, dass unter Einfluss des Wasserstoffs eine Reduction zu fein vertheiltem Metall erfolgt. Wären Zinn und Arsen zusammen im Marsh'schen Apparate vorhanden, so würde wenigstens immer ein Theil des Arsens als Arsenwasserstoff verflüchtigt werden. Kleine Mengen von Antimon sollen aber *nicht* als Antimonwasserstoff entweichen [2]).

Reducirtes Zinn wird von HCl als Chlorür gelöst. Hat man die Absicht, Zinn aus einer Lösung abzuscheiden, so ist es gut, das Zink durch Magnesium zu ersetzen, da die Salze dieses wohl in den seltensten Fällen selbst bei einer gerichtlichen Untersuchung zu berücksichtigen sind.

§. **456.** Mit der Salzsäurelösung des Zinns kann man, nachdem man sie durch Abdampfen im Wasserbade (wobei kein Zinnchlorür verflüchtigt werden soll) von überschüssiger Säure befreit und wieder gelöst hat, folgende **Reactionen** vornehmen:

---

[1]) Erhitzt man mit einer Mischung von 3 Th. Na^2CO^3 und 1 Th. $NaNO^3$ nur eben zum Schmelzen, so bildet sich Zinnoxyd.

[2]) Vergl. Morin's und Millin's Mittheilungen über Prüfung des Zinns auf fremde Metalle aus dem Journ. de Pharm. et de Chim. T. 42, p. 449 und Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem., Jg. 2, p. 440.

1) H^2S giebt *kaffeebraunen* Niederschlag von Zinnsulfür, welcher in farblosem Schwefelammonium unlöslich, in gelbem löslich ist. Hat man eine Probe der Zinnsalzlösung vorher mit wenig Tropfen NO^3H oder etwas $KClO^3$ erhitzt und fügt dann Schwefelwasserstoff hinzu, so entsteht sogleich ein gelber Niederschlag von Zinnsulfid; derselbe Niederschlag bildet sich in Lösungen zinnsaurer Salze. Der (gelbe) Niederschlag ist auch in farblosem Schwefelammonium löslich. Um Zinn von Antimon zu unterscheiden, kann man nach Tookey[1]) das verschiedene Verhalten des Zinnsulfürs und Antimonsulfides gegen Salzsäuregas benutzen. Lässt man letzteres in einer Röhre bei erhöhter Temperatur auf die Sulfurete wirken, so wird Antimonchlorid verflüchtigt; Zinnchlorür kann bis zum Schmelzen erhitzt werden, ohne sich zu verflüchten.

2) Zinnchlorürlösung bewirkt mit einigen Tropfen einer verdünnten Lösung von Quecksilberchlorid anfangs einen weissen Niederschlag von Quecksilberchlorür, der bald grau und zu metallischem Quecksilber reducirt wird. Hat man zu wenig der Zinnchlorür-Lösung angewendet, so wird es natürlich nur zur Abscheidung des weissen Quecksilberchlorürs kommen. Ein neuer Zusatz weniger Tropfen der Zinnlösung vollendet dann die Reduction (bis zu Verdünnungen 1:30000 — v. d. Burg). Kupferchlorid wird zu weissem Chlorür umgewandelt.

3) Sehr verdünnte neutrale Goldchloridlösung wird reducirt zu rothbraunem oder violettbraunem Niederschlag (bis 1:30000 — v. d. Burg). Platinchlorid wird zu dunkelbraunrothem Chlorür. Sowohl diese, wie die unter voriger Nummer genannten Proben können nicht bei Anwendung von Zinnoxydlösungen erwartet werden.

4) Zinnchlorür fällt aus der braunen Mischung von Lösungen des reinen Eisenchlorides mit rothem Blutlaugensalz blauen Niederschlag von Berlinerblau.

5) Eine Probe wird mit wenig Salzsäure angesäuert, in eine Platinschale gebracht, zugleich ein erbsengrosses Stück Zink in die Flüssigkeit gelegt. Die Erscheinungen, welche hier beobachtet werden, sind schon beim Antimon besprochen (§. 450, 3), ebendort sind auch die Unterschiede des so reducirten Zinns und des auf gleiche Weise abgeschiedenen Antimons beleuchtet worden. Auch hier bietet Gegenwart von Arsen nicht zu Verwechselungen Anlass, auch selbst wenn Zinn, Arsen und Antimon vorhanden wären. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Zinn und Antimon würde (§. 450) das niedergeschlagene Zinn durch kalte Salzsäure gelöst werden. Wird die Lösung zur Trockne gebracht, so muss ihr Rückstand die Reaction mittelst Quecksilberchlorid liefern. Auch bei Anwendung von Zinnoxyd und zinnsauren Salzen erfolgt, wenn gleichzeitig etwas freie Salzsäure zugegen, die Abscheidung von Zinn. In Lösungen von Antimonchlorid wird ferner mittelst Eisen metallisches Antimon präcipitirt; Zinnchlorid wird nur zu Chlorür reducirt und dann mit

[1]) Dingler's polyt. Journal, Bd. 170, p. 436.

$HgCl^2$ erkannt. Durch einen blanken Zinkstab wird das Zinn niedergeschlagen. Man soll, *um Extracte* [1]) *auf Zinn zu prüfen*, diese nach Hager mit der fünffachen Menge Wasser oder stark verdünntem Weingeist und etwas HCl lösen und den Zinkstab eine halbe Stunde in der Lösung lassen. Der Ueberzug von Zinn ist grauweiss, er kann abgeschabt und mit Salpetersäure behandelt werden, wobei Zinnoxyd entstehen muss.

Kali und Natron fällen aus der Lösung des Zinnchlorürs weisses Hydrat und lösen dasselbe wieder, wenn sie im Ueberschusse angewendet werden. Kohlensaure Alkalien, auch kohlensaurer Baryt, ebenso Ammoniak fällen ebenfalls Oxydulhydrat, lösen dasselbe aber nicht wieder. Gelbes Blutlaugensalz fällt weissen gelatinösen Niederschlag. Jodkalium giebt gelblich käsigen Niederschlag, der bald roth wird. Cyankalium fällt weiss, der Niederschlag ist im Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslich.

Zinnchlorid giebt mit KHO, NaHO und K^2CO^3 weissen im Ueberschuss löslichen, mit NH^3-, NH^4- und Na-Carbonat weissen im Ueberschuss nicht oder nur theilweise lösl. Niederschlag. Auch Na^2SO^4 und NH^4NO^3 fällen weisses Präcipitat (SnO^4H^4).

§. 457. Ueber die **Eigenschaften** des Zinns und des Zinnchlorürs möge noch folgendes gesagt sein:

Metallisches Zinn ist silberweiss. Spec. Gew. = 7,29, Schmelzpunkt 228—230° C. Beim Schmelzen an der Luft oxydirt es sich auf der Oberfläche, bei Weissglühhitze verbrennt es mit leuchtender Flamme zu weissem Oxyd. Verdünnte Schwefelsäure wirkt wenig, concentrirte löst in der Wärme. Salpetersäure oxydirt zu unlöslichem Zinnoxyd. Concentrirte Kali- und Natronlauge verwandeln beim Kochen langsam zu zinnsaurem Salz. Wasser verändert es wenig. Wenn man aber aus diesem Verhalten geschlossen hat, dass Geräthe aus Zinn zur Bereitung und zum Aufbewahren von Speisen unbedenklich sind, so ist dagegen einzuwenden, dass einmal auch reines Zinn ebenso wenig indifferent gegen selbst verdünnte organische Säuren (Essigsäure, Milchsäure, Citronensäure), als gegen Salze wie Chlornatrium, Chlorammonium ist [2]), dann aber, dass, wie schon früher bemerkt, zur Anfertigung solcher Geräthe, die für den häuslichen Gebrauch bestimmt sind, kein chemisch reines Zinn benutzt wird, sondern meistens Legirungen von Zinn mit (18 % bis ca. 35 %) Blei (§. 453).

Die Frage, inwieweit derartige *Legirungen* gegen chemische Einflüsse empfindlich sind, ist mehrmals ins Auge gefasst. Ich halte bei dem sanitätspolizeilichen Interesse, welches die Frage hat, es nicht für überflüssig, einige Resultate der Untersuchungen zusammenzustellen.

Zunächst ist hervorzuheben, dass die Ansicht, welche eine Zeit lang Platz gegriffen hatte, dass nämlich Blei aus wässrigen Lösungen seiner Salze durch Zinn metallisch gefällt werde, bestritten wurde. Pleischl's hierauf gerichtete Versuche [3]) haben im Gegentheil bewiesen, dass Zinn aus seinen Salzlösungen durch Blei vollständig niedergeschlagen wird. Mit dieser letzteren Beobachtung war zugleich die Basis für die Behauptung

---

[1]) Auch Salzsäure kann so geprüft werden.

[2]) Vergl. u. A. Regnault-Strecker, „Lehrbuch der Chemie“. Vergiftung mit destillirtem Wasser, welches in Gefässen aus bleihaltigem Zinn dargestellt, siehe Girardin, Rivière et Clouet in den Annal. d'hyg. publ. Juilet 1876, p. 45 und Bernard im Journ. de Pharm. et de Chim. T. 24, H. 3, p. 237 (1876).

[3]) Sitzungsberichte der Wiener Academie der Wissensch. Mathemat. naturw. Abtheilung. Bd. 43, p. 555.

von Proust[1]) erschüttert, nach welcher in Blei-Zinnlegirungen das Zinn ein Gelöstwerden des Bleies durch Essigsäure etc. verhindere. Dass eine solche Beeinträchtigung in der Löslichkeit des Bleies nicht stattfindet, war von Vauquelin und Pleischl auf Grundlage von Versuchen angegeben und zwar für Legirungen in den verschiedensten Zusammensetzungsverhältnissen (von 3 bis zu 75% Blei). Sowohl in der Kälte wie in der Wärme gaben dieselben an verdünnte Essigsäure von der Concentration des käuflichen Essigs Blei ab und zwar im Allgemeinen um so mehr, je bleireicher die Legirung war.

Wenn nun, wie gesagt, behauptet worden, dass Blei das Zinn aus seinen Lösungen präcipitire, so konnte andrerseits die Vermuthung entstehen, ob nicht vielleicht die Gegenwart des Bleies ein Gelöstwerden des Zinns verhindern könne. Indessen auch diese Annahme erwies sich als unrichtig. Neben Blei geht unter obigen Bedingungen auch stets Zinn in Auflösung. Später hat v. d. Burg wiederum behauptet, dass Zinngeräthe mit 13—26% Blei bei 24stündiger Einwirkung von Essig (4,17% Säure) bei ca. 12° kein Blei, wohl aber Zinn in Lösung geben, während ein zinnfreies Bleigefäss an die Flüssigkeit Blei abgebe[2]).

Was hier vom Bleigehalt von Zinngeräthen gesagt, gilt ebenso auch von solchen Kupfer- oder Eisengefässen, die *verzinnt* sind. Schon vor Jahren wurde darauf hingewiesen, dass das zu letzterem Zwecke benutzte Zinn oft sehr viel Blei (30%) und Zink (25%) enthalte[3]).

Bei Versuchen mit Essig (3,5% Säure) und verzinnten Kupfergefässen, deren Zinnbelag 19—57% Blei aufwies, fand v. d. B., dass bei 13° an der Luft alle bereits innerhalb einer Stunde Zinn und Blei in Lösung gegeben hatten, dass aber nach 24 Stunden der Gehalt an Zinn sich vermehrt, der an Blei sich vermindert hatte, ja dass letzteres allmählig wieder völlig schwand. Mit verzinntem Messing wurden keine übereinstimmenden Resultate erlangt, mitunter war nach kurzer Einwirkung etwas Blei und Zinn gelöst, von denen später das Zinn und nicht das Blei gefällt wurden. Auch bei verzinnten Eisenpfannen erlangte v. d. B. keine übereinstimmenden Resultate. Diese Versuche v. d. Burg's zeigen, dass die Frage eine sehr complicirte ist, dass, was mit Zinn und Blei ermittelt wurde, nicht mehr zutreffend ist, wenn noch andere Metalle wie Kupfer, Zink, Eisen anwesend sind. Auch auf die Verbindungsform, in der Blei und Zinn in Lösung vorkommen, auf die Temperatur, auf An- oder Abwesenheit von sauerstoffhaltiger Luft kommt es hierbei an. Die von v. d. Burg veröffentlichten Untersuchungen stimmen zum Theil mit denjenigen überein, welche schon 1874 und 1875 Fordos[4]) mitgetheilt hat. Alles weist darauf hin, dass es bei der Benutzung von Zinngeräthen und Verzinnungen sich in erster Linie um die Gefahr einer *Bleivergiftung* handelt. Vergleiche auch die beim Blei zu erwähnenden Versuche von Schützenberger und Boutmy.

Das *Zinnchlorür* bildet nadelförmige Krystalle, giebt bei 100° den grössten Theil des Krystallwassers ab, erfährt dabei aber auch eine Zersetzung unter Entweichen von Salzsäure. Es wird durch viel Wasser eine Zersetzung, bei der weisses Oxychlorür fällt, bewirkt. Die wässrige Lösung absorbirt aus der Luft allmählig Sauerstoff und es entsteht dann ein Niederschlag von Oxychlorid.

---

[1]) Gehlen's Allgem. Journ. f. Chemie. Bd. 3, p. 146. Annal. de Chim. et de Phys. T. 57, p. 84.

[2]) Tijdschrift voor de Pharm. in Nederland. Jg. 1878 und Jahresb. f. Toxicol. und Pharm. Jg. 1878, p. 591.

[3]) Dingler's polyt. Journ. Bd. 163, p. 158.

[4]) Journ. de Pharm. et de Chim. Jg. 1874, p. 433 u. 1875 (II.), p. 19. Siehe ferner Ambühl in der Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. Jg. 1878, p. 590 und Knapp in Dingler's polyt. Journ. Bd. 220, p. 446 (1876).

§. 458. Die **quantitative Bestimmung** *des Zinns* kann so ausgeführt werden, dass man das Zinn, nachdem man durch Verpuffen mit Salpeter alle organischen Stoffe fortgeschafft, später die Salpetersäure entfernt hat, als Schwefelzinn fällt und dieses durch vorsichtiges Erhitzen im Porcellantiegel bei Luftzutritt zu Zinnoxyd umwandelt. Wenn keine schweflige Säure mehr entweicht, wird der Rückstand stärker erhitzt, auch wohl, um die etwa vorhandene Schwefelsäure zu entfernen, mit kohlensaurem Ammoniak gemengt und bis zur Verflüchtigung dieses erwärmt. Der hinterbleibende Rückstand von Zinnoxyd enthält in 100 Theilen 78,38 Theile Zinn.

Sonstige Bestimmungsmethoden für das Zinn sind in Fresenius „Anleitung zur quantitativen Analyse“ einzusehen.

Gold.

§. **459. Allgemeines.** Vergiftungen mit Goldpräparaten gehören zu den Seltenheiten. Zufällige Vergiftungen könnten stattfinden, da neben der seltenen Anwendung in der Medicin Verbindungen des Goldes in der Photographie und bei der galvanischen Vergoldung (*Cyandoppelverbindungen*) Verwendung finden.

§. **460.** Ueber das **Verhalten der Goldpräparate im Körper** sind wenig Beobachtungen gesammelt [1]). Chlorgold und seine Doppelverbindungen scheinen Albuminate zu coaguliren und Albuminatverbindungen zu liefern. Von der Epidermis werden bekanntlich die löslichen Goldverbindungen sehr bald gebunden, und dann allmählig reducirt (braunrothe oder braunviolette Färbung). Auch bei innerlicher Anwendung von grossen Dosen Chlorgold bei Hunden sah ich die Schleimhäute der Rachenhöhle, des Oesophagus und Magens braunrothe Farbe annehmen [2]). Bei länger fortgesetzter Benutzung kleinerer Mengen Gold sah Schulz keine Ablagerung wie nach Gebrauch von Silber. Es konnte nachgewiesen werden, dass in den Schleimhäuten des Tractus nicht unbeträchtliche Mengen von Gold vorhanden waren, und es ist wahrscheinlich, dass auch nach Subcutan- oder intravenöser Anwendung Au von der Darmschleimhaut abgesondert wird, aber es werden doch auch bedeutende Quantitäten der Goldverbindung noch vor dem Tode durch den Harn entleert. Schon einige Stunden nach der Vergiftung, deren tödtlicher Verlauf erst innerhalb 2—3 Tagen erfolgte, konnte man im Harne Goldreactionen nachweisen. Ob der Cassius'sche Goldpurpur resorbirt werde und zu den Giften zu rechnen sei, ist trotz der Angaben älterer Autoren, wie Stahl etc. zweifelhaft. Bei den Flüssigkeiten, derer man sich zu der galvanischen Vergoldung be-

---

[1]) Vergl. Aronowitsch „Beitr. z. phys. Wirk. des Goldes“. Diss. Würzburg 1881, Schulz „Ueber Gold und Platin, pharmacol. Studien“. Diss. Dorpat 1892.

[2]) Mayençon und Bergeret „Recherches sur l'absorpt. de l'or“ fanden beim Menschen nach Gebrauch von 0,01 Grm. Chlorgold kein Au im Harn, bei Kaninchen nach 0,8 Grm. (per os) kein Au in den Nieren, der Leber, dem Blute und den Darmwandungen, nach intravenöser Inject. aber von 0,6 Grm. bei einem Kaninchen Gold im Harn und in den Nieren.

dient, wird sich die Wirkung der löslichen Goldsalze mit der des Cyankaliums combiniren.

§. **461.** Will man **auf Gold untersuchen,** so ist bei *Zerstörung* mittelst chlorsauren Kalis und Salzsäure die Goldverbindung in Chlorid übergeführt. Beim Kochen von wässrigen Lösungen wird Goldchlorid nicht verflüchtigt, dagegen aber wird es bei starkem Eindampfen zerlegt, indem Goldchlorür gebildet wird. Auch unter Einfluss des Lichtes oder bei Gegenwart org. Substanzen wird die (neutrale) Lösung des Goldchlorides allmählig zersetzt, indem meist braune Niederschläge entstehen. $AuCl^3$ wird durch Aether der Wasserlös. entzogen.

§. **462. Reactionen:** Die nicht zu sauren Lösungen des Goldchlorides geben mit Schwefelwasserstoff *in der Kälte* einen *schwarzbraunen* Niederschlag von Goldsulfid, welches an Schwefelammonium und Schwefelalkalien Schwefel abgiebt, aber namentlich in letzteren auch theilweise gelöst wird. Alkalien scheiden Gold ab, KCy löst leicht. Aus warmen Lösungen soll Goldsulfür gefällt werden, aus siedenden nach Levot[1]) metallisches Gold.

Eine Lösung des Goldsulfides in gelbem Schwefelammonium (besser KCy) wird durch Zink zersetzt, das Zink vergoldet. Braun beobachtete, dass ein Tropfen einer Goldlösung (1 : 24) in 20 cc. Schwefelammon innerhalb 48 Stunden deutlich erkennbaren Goldfleck auf dem Zink absetzt.

Der Niederschlag von Goldsulfid ist in HCl und NO^3H nicht, in Königswasser leicht löslich; diese Lösung, im Wasserbade abgedunstet, hinterlässt Goldchlorid, welches wiederum in Wasser aufgenommen werden und mit dem man folgende Versuche anstellen kann:

1) Zinnchlorürlösung, die etwas Zinnchlorid enthält, bewirkt purpurrothen, violettbraunen oder braunrothen Niederschlag, der in HCl unlöslich ist. Nach Rose entsteht bei heisser Fällung dieser Niederschlag noch erkennbar, wenn 3 Liter einer $^1/_{100}$ Millionstel-Lösung angewendet werden.

2) Eisenvitriollösung macht die Flüssigkeit bei durchfallendem Lichte braunblauschillernd und setzt braunen Niederschlag von reducirtem Golde ab, der, gedrückt, Metallglanz annimmt.

3) Oxalsäurelösung wird vorübergehend grünschillernd und lässt gelbe Flocken von Gold, auch wohl an den Wandungen des Glases goldglänzenden Ueberzug entstehen. Ein solcher Ueberzug oder Niederschlag von metallischem Golde kann als **Corpus delicti** eingeliefert werden.

4) Aetzkali fällt beim Erwärmen braungelbes Goldoxyd, Aetzammoniak röthliches Knallgold, welches, getrocknet, durch Stoss explodirt.

Vergl. §. 486. 3.

---

[1]) Vergl. Annal. de Chim. et de Phys. [3] T. 30, p. 355, Autony und Lucchesi Chem. Ctrbl. Jg. 1891. II, p. 842.

Will man das Fällen mit H^2S umgehen, so kann man Gold electrolytisch abscheiden oder die nach der Behandlung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure resultirende Flüssigkeit unter Zusatz von etwas Oxalsäure zur Trocken verdunsten, den Rückstand in einem Porcellantiegel bis zu schwachem Glühen erhitzen und den Glührückstand mit Wasser auslaugen. Metallisches Gold bleibt ungelöst und muss, in Königswasser gelöst, wiederum die oben angedeuteten Reactionen geben.

Zur Erkennung echter **Vergoldung** kann das Verhalten des Goldchlorides oder Silbernitrates benutzt werden. Beide bewirken auf echten Goldflächen keine Flecken, auf unechter Vergoldung resp. braune und graue Flecken.

Ebenso darf Chlorschwefel echtes Gold nicht angreifen (Geyet).

§. **463.** Soll einmal eine **Quantitätsbestimmung** des vorhandenen Goldes angestellt werden, so wägt man den in §. 462 erwähnten Rückstand von metallischem Golde, oder, falls man die Gegenwart fremder Stoffe in demselben fürchtet, so fällt man aus dem aus ihm dargestellten Goldchloride, entweder mit Eisenvitriol oder mit Oxalsäure, wiederum metallisches Gold und wägt dieses.

§. **464.** In solchen Flüssigkeiten, die zur **galvanischen Vergoldung** dienen, sind die Reactionen des Goldes durch die vorhandenen Cyanverbindungen verhindert. Man zerlegt deshalb letztere durch Eindampfen unter Zusatz von SO^4H^2. Oft wird schon hierbei alles Gold im regulinischen Zustande abgeschieden. Jedenfalls kann dies durch einige Körnchen Oxalsäure, die man in die Flüssigkeit wirft, bewerkstelligt werden. Ist Silber anwesend, so fällt auch dieses regulinisch. Soll deshalb eine Mengenbestimmung des Goldes vorgenommen werden, so ist der Goldrückstand mit concentrirter Schwefelsäure[1]) zu behandeln, um das Silber zu entfernen und erst dann zu wägen.

Auch auf electrolytischem Wege könnte natürlich das Gold aus solchen Lösungen abgeschieden werden, eventuell in Gemeinschaft mit Silber.

§. **465.** Auf eine Besprechung der verschiedenen **Platinmetalle** und ihrer Verbindungen hier einzugehen, halte ich nicht für nöthig, da sie dem Publikum weniger bekannt und theilweise kaum zugänglich sind. Dasselbe gilt von den Verbindungen des **Wolframs**, **Molybdans** und **Vanadins**, sowie vom **Titan**[2]).

---

[1]) Vergl. Spiller Ztschr. f. anal. Chem., Bd. 6, p. 228 und Allen ib. B. 16, p. 254.

[2]) Eine Arbeit von Mayençon und Bergeret über *Palladium*, welche die Verbreitung durch den ganzen Körper und Abscheidung mit der Galle darthut, vergl. Journ. de l'anatomie et de la phys. Jahrg. 1873, p. 389. Vergl. §. 486. 3. Ueber Wirkung des *Platin*, welches in einzelnen Eigenthümlichkeiten dem Arsen und Antimon nahe steht, vergl. Kebler im Arch. f. experim. Pathol. und Pharmacol., B. 9, p. 137 (1878) und die obenerwähnte Diss. von Schulz. Dass Pt. nicht durch Galle und Harn abgeschieden wird, hat Wiechert gezeigt, dass es durch die Darmschleimhaut secernirt wird, Schulz vermuthet. Ueber *Vanadin* siehe Platt in The Lancet, Jg. 1876. Januar 15. Gamgee und Larmuth im Journ. of Anat. 1879, p. 235 u. 253, Pristley und Gamgee Philos. Mag. T. 166, p. 2, über *Wolfram* Bernstein Kohan „Wirk. des Wolframs". Diss. Dorpat 1890. W. wird durch den Harn und die Darmschleimhaut, vielleicht auch durch die Haut abgeschieden. Ueber *Molybdän* s. Marti „Beitr. z. Wirk. einiger Metallgifte". Diss. Bern 1883. (Abscheidung durch den Harn und, auch nach Subcutan- und intravenös. Anw. durch die Magenschleimhaut.)

Quecksilber.

§. 466. **Allgemeines.** Nach dem Arsen hat wohl kaum ein Metall so oft als das Quecksilber zu absichtlichen oder zufälligen Vergiftungen Anlass gegeben. Die Anwendung einer nicht unbeträchtlichen Menge von Quecksilberpräparaten als Medicamente, die Verwendung enormer Mengen von Quecksilber und Verbindungen desselben zu technischen Zwecken, endlich die allgemein verbreitete Bekanntschaft mit den schädlichen Eigenthümlichkeiten geben für den erstbezeichneten Umstand genügende Erklärung.

§. 467. **Verbindungen.** Für uns haben ausser dem *metallischen Quecksilber* und seinen Legirungen (Spiegelbelag, Plomben) noch besonders folgende Mercurialia Bedeutung: *Quecksilberchlorid,* eine der am energischsten wirkenden Verbindungen, auf deren häufige Benutzung als Antisepticum noch besonders aufmerksam gemacht wird, *Quecksilberchlorür, -oxyd und -sulfat.* Nur als Medicament gebrauchte Verbindungen sind das *schwarze Hahnemann'sche Quecksilberpräcipitat, das weisse Quecksilberpräcipitat, das Quecksilberjodid und -Jodür, das Cyanquecksilber, das salpetersaure Oxyd- und Oxydulsalz* (auch Unguentum Hydrarg. citrinum etc.). Endlich sind hier noch der *Zinnober* und das *schwarze Schwefelquecksilber* (auch das Hydrargyrum sulfurato-stibiatum) beachtenswerth, da dieselben, wenn sie auch vielleicht ihrer Schwerlöslichkeit halber kaum als Gifte bezeichnet werden dürfen, recht wohl bei einer gerichtlich-chemischen Untersuchung gefunden werden könnten. (Mit Quecksilbersalzen bereitete Anilinfarben [1].) Sehr giftig scheint auch das zum Füllen der Zündhütchen benutzte *Knallquecksilber* und namentlich das *Quecksilberäthyl und -methyl* zu sein. Mit letzterem sind in England zwei Vergiftungen beobachtet worden [2].

§. 468. **Wirkung.** *Die Art, wie die Quecksilberpräparate auf den Körper wirken* [3], ist je nach ihrer Beschaffenheit verschieden, namentlich ist der Grad der Löslichkeit derselben dabei von Einfluss. Während das lösliche Quecksilberchlorid, die löslichen salpetersauren Salze des Quecksilbers, die übrigens mit Chlornatrium sich in Quecksilberchlorid oder Chlorür und Nitrat umsetzen, auch das in sauren Flüssigkeiten lösliche Quecksilberoxyd etc. ziemlich schnell zur Wirkung gelangen und selbst tödtliche Einflüsse in kurzer Zeit ausüben, dauert es bei innerlicher Anwendung metallischen Quecksilbers (Blue pils, Hydrarg. cum creta etc.) sowohl, als bei äusserlicher Application desselben (Unguentum hydrargyri cinereum)

---

[1]) D. Ges. vom 5. Juli 1887 bezeichnet Quecksilberfarben als gesundheitsschädlich, gestattet aber Zinnober für Umhüllungen etc. von Gefässen, in welchen Nahrungsmittel u. s. w. aufbewahrt werden, und für Oblaten.

[2]) Wiener medic. Wochenschr. Jahrg. 1866. Ueber Quecksilberäthyl, -diäthyl, -äthylsulfat und -äthylchlorid vergl. Hepp, Ber. d. d. ch. Ges. Jg. 1887, Ref. p. 798.

[3]) Vergl. auch von Mering im Arch. f. exper. Pathol. und Pharmac. B. 13, p. 86 und Kobert in Schmidt's Jahrb., Jg. 1886, p. 119.

oft ziemlich lange, bis ein nachtheiliger Einfluss sich geltend macht [1]). Auch beim Calomel treten bei den meisten Individuen die üblen Wirkungen ziemlich langsam ein. Dass alle diese Stoffe, selbst nach äusserlicher Application, wenigstens theilweise zur Resorption gelangen, kann nicht geleugnet werden. Die Form, in der dies gegeschieht, ist wahrscheinlich bei allen die gleiche. Bei der Resorption und Ueberführung der Mercurialien in's Blut [2]) u. s. w. übernehmen Albuminate und Chloride eine thätige Rolle. Aetzsublimat und die salpetersauren Salze [3]) coaguliren Eiweiss und bilden Albuminatverbindungen. Gerade bei Vergiftungen mit diesen letzteren Substanzen zeigt sich denn auch durchgängig eine mehr oder minder tief gehende Veränderung der Schleimhäute, welche in directe Berührung mit ihnen gelangten. Heftige Schmerzen im Unterleibe, starkes Erbrechen oft schleimiger und blutiger Massen, dem meist bald blutige Stühle folgen, sind die ersten Symptome dieser Veränderungen, während bei langsamerem Verlaufe der Krankheit Entzündung der Mundschleimhaut, Salivation etc. nicht ausbleibt. Bei der Section findet sich die Schleimhaut des Darmtractus im Zustande starker Hyperämie und Entzündung. Selbst wenn Sublimat subcutan angewendet worden, wird das beobachtet. Es wird also Hg-Salz durch die Schleimhautdrüsen des Tractus abgeschieden. In der Niere finden sich häufig Kalkeinlagerungen. Auch die Schleimhäute der Luft- und Harnwege sieht man entzündet [4]). Aehnliches geschieht bei der Anwendung von Quecksilberoxyd und der Jodverbindungen, nur dass sich wegen der Schwerlöslichkeit dieser Substanzen in Wasser die Wirkung noch mehr auf einzelne Stellen des Darmtractus, an denen sie Gelegenheit haben, sich anzulagern, localisirt. Gleiches kann im Allgemeinen auch wohl vom Calomel gelten, nur dass dieses Präparat langsamer gelöst wird und deshalb

---

[1]) Flüssiges Quecksilber wurde bekanntlich hie und da bei Volvulus u. dgl. in Dosen von mehreren Unzen auf einmal, und scheinbar ohne üblen Erfolg, innerlich gereicht.

[2]) Ueber die Wirkung von Quecksilberpräparaten auf Blut vergl. Polotebnow's Aufs. in Virchow's Arch. f. path. Anat. Bd. 31, p. 35. Bei Einwirk. von Quecksilbermethyl auf Blut bemerkte Bider keine spectroskop. nachweisbare Reaction. Ueber Sublimatvergiftungen siehe Kaufmann Arch. f. path. Anat. Jg. 1888. B. 117, Klemperer ib. B. 118, Eckmann „Mikr. Beitr. z. Quecksilbervergift." Diss. Dorpat 1894, Cathelineau „Toxicol. Unters. des $HgCl^2$, Ch. Ctrbl. Jg. 1892. I, p. 97.

[3]) Wenn Tardieu den Fauvel'schen Fall vorführt, um daraus den Schluss zu ziehen, dass Quecksilbernitrat wie Salpetersäure wirke, so ist zu bedauern, dass er keine Mittheilungen über den Gehalt der genommenen Lösung an überschüssiger Salpetersäure gemacht hat. Im Fauvel'schen Falle handelte es sich, da die Flüssigkeit überdies mit Salzsäure versetzt war, wohl nicht mehr um Nitrat, sondern um Quecksilberchlorid, das an und für sich neben seinen specifischen auch Säure-Wirkungen besitzt.

[4]) Wenn man die giftigen Wirkungen des Quecksilberchlorides auf den Einfluss desselben auf Albuminate zurückführt, so soll doch beim Quecksilberchloride wie beim Arsen eine Gewöhnung an das Gift (Opiumesser im Orienteetc.)mög l ich sein.

der Effect nur in den seltensten Fällen ein so heftiger wird. Bei diesem letzteren Präparate bemerken wir nach fortgesetztem Gebrauch, ebenso wie bei äusserlicher und innerlicher Anwendung des metallischen Quecksilbers und seiner sonstigen schwer löslichen Verbindungen (mit Ausnahme der Sulfurete), unangenehmen Metallgeschmack, Mercurialspeichelfluss, graue Verfärbung der Zunge. Beim Calomel zeigt sich dann meistens auch vermehrte Gallensecretion, Abscheidung durch den Pankreas und die Schilddrüsen. Der abgeschiedene Speichel führt oft Quecksilber (auch nach subcutaner Anwendung von Sublimat). Im Parotidenspeichel hat Bernatzky es nachgewiesen; auch für die Secrete der Galle und der letztgenannten Organe, ferner für die Hautabsonderungen ist Quecksilbergehalt nicht unwahrscheinlich. Dass sich bei Personen, welche an chronischer Quecksilbervergiftung gestorben, regulinisches Quecksilber in den Knochen finden könne, darüber liegen mehrere Beobachtungen vor [1]. *Localisation des Quecksilbers* in verschiedenen Organen (Leber, Niere, Darm etc.) kann nach Eckmann leicht durch Schwefelammon dargethan werden, theils nach Härtung mit Alkohol, theils ohne dieselbe (Nierenepithel). Die Veränderungen, welche das Blut erfährt, sind mehrmals Gegenstand der Untersuchung gewesen (s. oben) [2]. Eine theilweise Abscheidung des Quecksilbers durch den (häufig albumin- und zuckerhaltigen) Harn lässt sich nachweisen [3], desgleichen dass ein Theil des Giftes in die Faeces übergeht. Es scheint, als sei die Menge des nach Anwendung verschiedener Hg-Verbindungen durch den Harn abgeschiedenen Antheiles je nach der Verbindungsform verschieden. Nach L. Böhm wird vom Salicylat mehr Hg in den Harn geliefert, wie vom Calomel.

Riederer gab an 31 Tagen in 68 Dosen einem Dachshunde in Summa 2,789 Grm. Calomel. Nach dem Tode erhielt er aus Hirn, Herz, Lunge, Milz, Pankreas, Nieren, Hoden und Penis zusammen 0,0090 Grm. HgS, aus der Leber 0,0140 Grm., aus den Muskeln 0,0114 Grm. Aus dem Harne war während der Dauer des Versuches 0,0550 Grm., aus den Faeces 2,1175 Grm. HgS dargestellt = 2,2403 Grm. Calomel. Der Rest des Chlorürs war durch Erbrechen verloren; auch waren die Haut, das Fett und Skelett nicht untersucht. Bei einem Bologneserhunde hatte R. in 29 Tagen in 69 Portionen in Summa 1,709 Grm. Calomel verfüttert. Die im Kothe excernirte Quecksilbermenge entsprach 1,1084 Grm. Calomel, die mit dem Harn ausgeschiedene 0,0467 Grm. Innerhalb der folgenden 81 Tage, während welcher

---

[1] Hufeland Journal f. pr. Heilkunde, Bd. 51, p. 117, Virchow Arch. f. path. Anat., Bd. 18, p. 364 u. A.

[2] Vergl. Voit in den Phys. chem. Untersuchungen, München 1857 und im N. Repert. f. Pharm., Bd. 6, p. 433, 447, 487 u. 492. Ferner Riederer ibid., Bd. 17, p. 257 u. 272, Blomberg in Några ord om quicksilfrets absorption. Helsingfors 1867, Jeannel im Journ. de pharm. d'Anvers. Jahrg. 1870. Juin, p. 254 und die oben citirte Diss. von Eckmann, in der die Lit. zusammengestellt ist.

[3] Schneider i. d. Verh. d. Wiener Acad. d. Wissensch. Math. naturw. Abthl., Bd. 40, p. 239 Ferner Saikowsky in Virchow's Arch. f. path. Anat. Jahrg. 1866, O. Schmidt „Elimination des Quecksilbers". Diss. Dorpat 1879, L. Böhm Ch. Ctrbl. Jg. 1890, II, p. 1022.

sich das Thier allmählig erholte, wurden noch abgeschieden durch den Koth 0,0563 Grm. und durch den Harn 0,004 Grm. Als dann das Thier getödtet wurde, hatte die Leber noch 0,0026 Grm., während in den Muskeln nur Spuren von Quecksilber zu finden waren. Riederer hatte 71 % des Calomel wiedergewonnen. Auch nach Einreibungen mit grauer Salbe hat Riederer mehrmals im Harne von Menschen Quecksilber constatirt. Bei einem Hunde fand er nach 17 tägiger Schmierkur den Speichel frei davon. Byasson will Hg im Speichel gefunden haben, Mayençon und Bergeret lassen es unentschieden. Schmidt konnte nur einigemale einen Quecksilbergehalt des Speichels nachweisen. Overbeck, Blomberg und viele Andere [1]) nehmen ein Eindringen des Quecksilbers in die Haut an und nach demselben eine, aber stets nur theilweise, schnelle Abscheidung mit dem Harn und den Darmentleerungen [2]). Sogar in Bandwürmern aus Personen, welche eine Schmierkur durchgemacht, ist Hg aufgefunden.

Bei den Jod- und Cyanverbindungen [3]), auch den als Heilmittel eingeführten arsenhaltigen Präparaten des Quecksilbers (Solutio Donavani etc.) combinirt sich natürlich die Wirkung des letzteren mit der des begleitenden Stoffes.

Besondere Beachtung verdienen auch diejenigen Vergiftungen, bei denen das Hg durch die Athmungswerkzeuge in den Körper gelangt. Es sind hier zunächst Etablissements, in denen Hg hergestellt oder gereinigt wird, oder in denen Hg zur Gewinnung des Goldes und Silbers verwendet wird, zu nennen (conf. Pappenheim a. a. O. u. And.). Ferner sind zu erwähnen Räucherungen, welche mit Quecksilberverbindungen, namentlich mit Zinnober, in der Absicht, Krankheiten zu heilen, vorgenommen werden. Die Sulfurete des Quecksilbers werden an der Luft zu schwefliger Säure und Quecksilber zerlegt. Wäre einmal eine Vergiftung auf diesem Wege erfolgt und der Tod bald eingetreten, so würde man in den Luftwegen wohl nicht vergeblich nach metallischem Quecksilber suchen. Hie und da wird man dasselbe zu grösseren Tröpfchen zusammengeflossen finden, die in vielen Fällen als Kern kleiner weisslicher Knötchen erkannt werden [4]). Auch stellenweise Hepatisation der Lungengewebe soll sich dann nachweisen lassen. Wo grössere Mengen von Zinnober in anderer Absicht er-

---

[1]) Vergl. aber auch Rindfleisch im Arch. f. Dermatol., Bd. 2, p. 309 und Neumann in d. Wiener med. Wochenschr., Jahrg. 1871, Nr. 50—52.

[2]) Journ. de l'anatomie et de la physiol., Jahrg. 10 (1873), p. 81, Byasson ib. Jahrg. 9 (1872), p. 500. Ueber Localisat. vergl. auch Ludwig und Zillner in d. Wien. kl. Wochenschr. Jg. 1890, N. 28—30. Bei einer mit Sublimat vergifteten Frau (per os) fand sich, als der Tod am 9. Tage eintrat, pro 100 Grm. im Gehirn und Galle min. Spur, Magen und Oesophagus deutl. Spur, Ileum u. Dickdarminhalt 0,00086, Jejunum 0,00014, Leber 0,00181, Milz 0,00089, Niere 0,0014, Tibia Spur, bei einer nach Sublimat-Irrigation verstorbenen Wöchnerin (5. Tag) im Gehirn min. Spur, Dünndarm 0,00006, Dickdarm 0,00053, Leber 0,00087, Milz 0,00038, bei einem Selbstmord durch Quecksilbersulfat (22. Tag) im Muskel Spur, Niere 0,00239, Leber 0,00210, bei Tod nach subcut. Appl. von grauem Oel (41 Tage nach der letzt. Inject.) im Darm 0,00037, der Leber 0,0068, Milz 0,00072, Niere 0,3506, Schilddrüse 0,0003, dem Herzen 0,00017, an der Injectionsstelle 0,07545. Ueber einige weitere Fälle ist die Orig.-Arbeit einzusehen.

[3]) Ueber einen beabsichtigten Selbstmord mit Cyanquecksilber und die dabei beobachteten Symptome siehe Mohs Mittheilungen im Arch. f. path. Anat., Bd. 31, p. 117. Ueber Mercuracetamid v. Tolmatscheff in den Med. chem. Untersuchungen Cl. 2, p. 279. Ueber Vergiftung mit weissem Präcipitat vergl. Taylor in Guy's Hosp. Reports, Oct. 1860, p. 483 und Graham in British med. Journ., Jahrg. 1870, April.

[4]) Vergl. Bärensprung im Journ. f. prakt. Chem. Bd. 50, p. 21.

hitzt werden, beim Gebrauche von mit Zinnober gefärbten Wachskerzen, in Räumen, in denen viel Siegellack verbraucht wird (Poststuben etc.), stellen sich ebenfalls bei den längere Zeit solchen Einflüssen ausgesetzten Personen Uebelstände ein [1]).

Endlich ist vom Standpunkte der Sanitätspolizei aus auch noch daran zu erinnern, dass Quecksilber schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig ist [2]). In Räumen, in denen Quecksilber verschüttet worden und in den Fugen des Fussbodens sich vertheilt hat, sieht man nicht selten bei den Bewohnern Symptome von Quecksilbervergiftung auftreten (Arbeitsräume von Mechanikern etc.). In Spiegelfabriken kommen oft chronische Quecksilbervergiftungen vor [3]). Ueber Quecksilberdämpfe in Räumen, in denen Patienten verweilen, die eine Mercurialcur durchmachen, und den Einfluss solcher Dämpfe vergl. die Ansichten Kirchgässner's [4]).

§. 469. **Aufsuchung in der Leiche etc.** Aus dem Vorhergesagten ist ersichtlich, dass bei vermutheter Quecksilbervergiftung der Chemiker besondere Aufmerksamkeit auf Erbrochenes und Faeces, auf Harn, auch auf den Speichel zu richten hat. Ist ein tödtlicher Ausgang erfolgt, so wird man ausser dem Inhalte und den Wandungen des Darmtractus auch Leber, Galle, Pankreas, Lunge und Blut zu prüfen haben.

Aus dem ersterwähnten Experimente Riederer's, Ludwig's und Zillner's geht hervor, wie lange sich kleine Mengen Quecksilber, namentlich in der Leber, halten, wofür schon früher Beweise, u. A. von Tardieu und Roussin, beigebracht sind.

§. 470. In längerer Zeit **beerdigten Leichen** wird sich, bei wirklich erfolgter Quecksilbervergiftung, wohl ziemlich sicher das Gift noch erwarten lassen. Man beachte aber, dass Leichen von an Diphtheritis etc. Verstorbenen häufig mit Quecksilberchlorid desinficirt werden. Eine merkwürdige Beobachtung hat Lecco gemacht [5]); als er eine ca. 6 Wochen aufbewahrt gewesene Speise, welche aus Fischen und Sauerkohl bestand und ausser Quecksilber auch Arsen enthielt, zwecks Untersuchung auf flüchtige Gifte (§. 133 ff.) der Destillation mit Wasser unterwarf, erhielt er im Destillate fein vertheiltes metallisches Quecksilber, welches mit dem Wasser übergegangen war. Frische Mischungen von Quecksilberchlorid mit denselben Nahrungsmitteln ergaben kein Quecksilberdestillat, wohl aber solche, welche er einige Wochen hatte stehen lassen (vergl. den Schluss von §. 474).

---

[1]) Da dort, wo viel Siegellack verbraucht wird, meistens schlechtere, mit Mennige gefärbte Sorten angewendet werden, ist ein nachtheiliger Einfluss auch theilweise als durch Bleiinhalation entstanden aufzufassen.

[2]) Diffusion der Quecksilberdämpfe siehe Journ. de Pharm. et de Chim., T. 15 (1872), p. 50 und Compt. rend., T. 73, p. 1356. Ueber Vergiftungen der Arbeiter in Quecksilberminen siehe Raymond im Jahresb. f. Pharm., Jg. 1886, p. 444. Auch Zimmerpflanzen leiden unter Einfluss Hg-haltiger Luft.

[3]) Vergl. Hilger und von Raumer Ch. Ctrbl. Jg. 1894, p. 291, ferner ib. Jg. 1891, I, p. 484 und Renk Arb. d. Kais. Gesundheitsamtes Jg. 1889 (B. 5), p. 113, Schönlank „Fürther Quecksilber-Spiegelbelege und ihre Arbeiter“, Stuttgart 1888, Wollner D. Vjschr. f. öffl. Ges. B. 20.

[4]) Arch. f. path. Anat. Bd. 32, p. 149. Vergiftungen mit Quecksilbersalbe, vergl. Leiblinger in der Wiener med. Wochenschrift. Jahrg. 1869. 1. December. Hier sei auch auf das Imprägniren von Herbarien mit Sublimat und auf die häufige Anwendung, welche Sublimatlösungen jetzt bei chirurgischen Operationen finden, hingewiesen. Wenn auch Hildebrandt Ph. Centrh. Jg. 1886, Nr. 23 u. And. sich dahin aussprechen, dass bisher bei Chirurgen etc. nur selten (Kussmaul) schädliche Einflüsse beobachtet sind, so müssen wir doch wohl noch weitere Erfahrungen abwarten.

[5]) Ber. d. d. ch. Ges. Jg. 19, p. 1175 (1886).

§. 471. **Nachweis.** Bei Zerstörung mittelst chlorsauren Kalis und Salzsäure (§. 418) werden diejenigen Verbindungen des Quecksilbers, die der thierische Körper zu resorbiren vermag, gelöst. Ich erhielt auch bei Versuchen mit Zinnober wenigstens so viel Quecksilber in Lösung, dass H^2S das Filtrat schwarz färbte und reichlichen schwarzen Niederschlag von HgS gab.

Bei Ausführung dieses Versuches mit chlorsaurem Kali und Salzsäure gelangt Quecksilber als Chlorid in Lösung. Beim Erhitzen der Flüssigkeit im Wasserbade bis zur Trockne wird sich Quecksilberchlorid nur spurweise verflüchtigen. Wenn man vorgeschlagen, aus der verdunsteten Masse das Quecksilberchlorid mittelst Aether auszuziehen, so ist dies unzulässig, weil es hier in Doppelverbindungen vorliegt, die an Aether nur einen Theil des Quecksilberchlorides abgeben. Ich stimme hierin Tardieu-Roussin bei. Auch ein Ausziehen mit Alkohol ist nicht rathsam.

Sollte man eine Vergiftung mit einer Jodverbindung [1]) des Quecksilbers erwarten, so kann man die Zerstörung in einer Retorte ausführen. In der kalt gehaltenen Vorlage würde sich das Jod neben Chlor, Salzsäure, Wasser u. s. w. vorfinden. In dem durch Kali neutralisirten Inhalte der Vorlage kann man dann das Jod, nach dem Eindampfen und darauf folgenden Glühen zu Jodkalium umgewandelt, erwarten. Weitere Nachweisung des Jodes siehe §. 37.

Alle diejenigen früher beschriebenen Zerstörungsmethoden, bei denen ein Verpuffen mit salpetersauren oder chlorsauren Salzen vorkommt, sind zu vermeiden, da Quecksilber sich verflüchtigt [2]).

§. 472. **Fällung.** Durch Schwefelwasserstoff wird Quecksilber als *schwarzes* HgS präcipitirt. Man sieht die Flüssigkeit zuerst weiss oder gelb werden (Sulfochloride) und erst später den schwarzen Niederschlag auftreten. Nach Schneider fällt H^2S noch 0,02 Gramm Sublimat aus 4000 cc. Lösung nach einigem Stehen. Der Niederschlag bildet sich früher als der Arsenniederschlag. Da derselbe durch organische Substanzen verunreinigt fällt, so schlägt Riederer vor, ihn in Salzsäure mit etwas chlorsaurem Kali zu lösen, die Solution zu dialysiren und im Diffusate auf's Neue zu fällen.

Der Niederschlag des Hg muss vollständig ausgewaschen werden. Er ist dann in Ammoniak und der Lösung von kohlensaurem Ammoniak unlöslich (Trennung von As). In Schwefelammonium, namentlich warmem und überschüssigen Schwefel enthaltendem, löst er sich nur spurweise (Trennung von Sb, Sn, Au [3]),

---

[1]) Ueber die Untersuchung des Cyanquecksilbers siehe das Nähere bei Gelegenheit des Cyans (§. 119).

[2]) Ueber die forensisch chemische Nachweisung des Quecksilbers ist einzusehen Schneider's Abhandlung in den Sitzungsberichten der mathem. und naturwissensch. Klasse der Wiener Academie der Wissensch. Bd. 40, p. 239.

[3]) Vergl. u. A. Claus i. d. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 129, p. 210 und namentlich das Referat über jenen Artikel von Fresenius, in dessen Zeitschr. f. anal. Chem. Jahrg. 3, p. 139.

in Schwefelkalium und Schwefelnatrium dagegen leichter [1]). Salpetersäure von gewöhnlicher Concentration löst den *gut ausgewaschenen* Niederschlag nicht und dadurch kann er von Silber-, Blei-, Kupfer-, Wismuth- und Cadmiumsulfuret u. s. w. unterschieden werden; concentrirte Salzsäure löst beim Eindampfen, wenn auch schwierig. Leicht löslich ist das HgS in Königswasser.

§. **473. Reactionen:** Der Rückstand der verdunsteten Lösung in Königswasser wird unter Zusatz von einem oder einigen Tropfen Salzsäure in Wasser aufgenommen (um etwa vorhandenes basisch schwefelsaures Quecksilber in Lösung zu bringen). Die Lösung würde im Marsh'schen Apparate regulinisches Quecksilber in fein vertheiltem Zustande, aber keine flüchtige Quecksilberverbindung geben. Die Lösung des Chlorides kann zu folgenden *Proben* angewendet werden:

1) Zu einer kleinen Menge derselben wird ein Tropfen von einer Zinnchlorürlösung gebracht. Anfangs weisser Niederschlag, später Reduction zu grauem Quecksilber. Overbeck konnte so noch bei 40 000 facher Verdünnung Quecksilber nachweisen [2]), Schneider bei 50 000 facher.

2) In die nicht zu sauere Lösung wird ein blanker Kupferstreifen gebracht, dessen oberes Ende man um eine Zinkstange gewickelt hat. Nach kurzer Zeit findet man das Kupfer weiss verquickt. Trocknet man vorsichtig und erhitzt dann den Kupferstreifen in einem Glasröhrchen, so setzt sich an den Wandungen desselben Quecksilber meistens in kleinen Kügelchen ab. Ein solches Röhrchen mit dem Quecksilberbeschlage wird neben einer Probe des Schwefelwasserstoffniederschlages als **Corpus delicti** eingeliefert. Auch der Niederschlag, den Zinnchlorür (nach 1) giebt, kann getrocknet und dann in einem solchen Röhrchen erhitzt werden, wobei sich ebenfalls der Quecksilberanflug zeigen muss. Endlich kann man einen solchen Anflug auch direct aus dem präcipitirten und später getrockneten Schwefelquecksilber durch Erhitzen mit Cyankalium und Soda erlangen (Zersetzung vollständig) [3]). Ueber die Unterschiede des Arsen- und Antimonbeschlages einerseits und des Quecksilberbeschlages andererseits möge dem bereits früher Gesagten Nachfolgendes hinzugefügt werden:

Eine kleine Menge desselben verflüchtigt, verbreitet keinen auffälligen Geruch.

An der Luft erhitzt, wird das Quecksilber als solches verflüchtigt, nicht oxydirt.

Lösung von unterchlorigsaurem Natron wirkt bei Abwesenheit freier Säure nicht auf Quecksilber.

Schwefelwasserstoffgas verwandelt nur oberflächlich, Schwefelammonium vollständig in *schwarzes* Schwefelquecksilber.

---

[1]) Nach Weber besonders wenn kohlensaures Alkali zugegen ist.

[2]) Archiv der Pharm. Bd. 109, p. 9. Virchow's Archiv a. a. O.

[3]) Vergl. H. Rose's Mittheil. in Fresenius' Zeitschr. f. annal. Chem. Jg. 2, p. 2. Vergl. über Abscheidung mit Kupfer etc. auch Biewend in der Ztschr. f. anal. Chemie. Jg. 22, p. 89 (1883).

Joddämpfe verwandeln zu rothem krystallinischem Quecksilberjodid, welches beim Erhitzen gelb, beim Erkalten wieder roth wird. Man nimmt diesen Versuch in einer kleinen Glasröhre (vergl. §. 437, III.) vor, in der man zunächst eine Quecksilberverbindung reducirt und dann ein Körnchen Jod erhitzt, so dass die Dämpfe über den an den Wandungen haftenden Quecksilberbeschlag fortstreichen. Sollte das Jodid nach dem Erkalten gelb bleiben, so kann man durch Erschütterung (Reiben mit einem Holzsplitter etc.) die Umwandlung in die rothe Modification einleiten. Siehe weiter in §. 474.

Der Beschlag von metallisch. Quecksilber löst sich schon in verdünnter Salpetersäure, anfangs zu salpetersaurem Quecksilberoxydul, welches erst bei längerer Einwirkung überschüssiger concentrirter Säure zu Oxydsalz wird. Die Lösungen geben mit Schwefelwasserstoff, *wenn dieser im Ueberschusse vorhanden*, weder gelben noch orange, sondern schwarzen Niederschlag.

3) Statt der in 2 genannten Methode wenden Kletzinsky, Schneider, Landerer u. A. die Smithson'sche Kette resp. andere electrolytische Methoden an. Ein Golddraht wird spiralig mit einem Zinnstreifen (Stanniol — H. Rose nimmt Eisendraht statt Stanniol) umwunden und in die schwach angesäuerte Flüssigkeit gebracht. Quecksilber schlägt sich theils auf dem Zinn (Eisen) nieder, theils befindet es sich auf dem Golde, und wird, wie oben beschrieben, durch Erhitzen später von diesen getrennt. Noch besser als Gold-Zinn soll nach van der Broek[1]) und Landerer Platin und Zinn wirken, auch hier soll sich nach van der Broek auf beiden Metallen das Quecksilber finden. Overbeck erhielt noch bei 48 000facher Verdünnung Quecksilberreactionen mit der Smithson'schen Kette. Mayençon und Bergeret benutzen bei der Untersuchung von Harn und dergl. Platin und Eisen. Der mit Quecksilber überzogene Platindraht wird gewaschen, kurze Zeit in Chlorgas gebracht und dann über feuchtes, mit Jodkalium getränktes Papier gestrichen. Der entstehende rothe Strich verschwindet mit überschüssigem Jodkalium. Empfindlichkeitsgrenze 1 : 100 000 bis 1 : 150 000. Siehe weiter in §. 474.

4) Ein Theil der $HgCl^2$-Lösung muss mit Kali gelben Niederschlag von Quecksilberoxyd geben, der bei Ueberschuss des Fällungsmittels sehr wenig löslich ist.

5) Eine Probe mit Jodkalium versetzt, bildet rothen Niederschlag von Jodid, der sich im Ueberschusse des Fällungsmittels farblos löst.

6) Eine Probe giebt mit Aetzammoniak weissen Niederschlag von Chlorquecksilberamid (in Cyanidlös. entsteht er nicht).

7) Mit kohlensauren oder sauren kohlensauren Alkalien ent-

---

[1]) Journal f. pract. Chemie. Bd. 86, p. 245. Van der Broek ist mit Schneider (a. a. O.) über die Erklärung des Vorganges nicht ganz einer Meinung. Vergl. hierüber Fresenius' Zeitschr. f. anal. Chemie. Jahrg. 1, p. 512.

steht ein rothbrauner Niederschlag. (In Quecksilberchloridlösungen mit sauren kohlensauren Alkalien ein weisser Niederschlag, in Lösungen von Cyanid entsteht kein Niederschlag.)

8) Lösliche Phosphate und Oxalsäure fällen weisse Niederschläge (die aber in einer Quecksilberchloridlösung nicht entstehen).

9) Salzsäure und Chloride geben keinen Niederschlag,

10) Gelbes Blutlaugensalz weissen gelatinösen Niederschlag, bald blau werdend, rothes Blutlaugensalz gelben Niederschlag (entsteht in einer Quecksilberchloridlösung nicht).

11) Chromsaures Kali giebt rothen Niederschlag,

In den Lösungen von *salpetersaurem Quecksilberoxydul* (und anderen Oxydulsalzen des Quecksilbers) bringt:

1) Kali und Natron, auch Kalk und Baryt einen schwarzen Niederschlag von Oxydul hervor,

2) Ammoniak ebenfalls schwarzen Niederschlag (Mercurius solubilis Hahnemanni).

3) Kohlensaures Natron oder Kali verursacht gelben, bald schwarz werdenden Niederschlag,

4) Lösliche Phosphate und Chloride (auch Salzsäure) weisse Niederschläge. Der Niederschlag mit Chloriden (Calomel) ist amorph, auch unlöslich in Ammoniak; er soll noch bei 80000facher Verdünnung hervortreten.

5) Gelbes Blutlaugensalz liefert weissen gelatinösen Niederschlag, rothes Blutlaugensalz rothbraunen Niederschlag,

6) Jodkalium gelbgrünen Niederschlag,

7) Chromsaures Kali rothbraunen Niederschlag, beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird derselbe lebhaft roth.

8) Zinnchlorür fällt anfangs wie die übrigen löslichen Chloride, Calomel, das allmählig zu Quecksilber reducirt wird.

9) Kupfer, in die Lösung gebracht, überkleidet sich mit grauer Schicht von regulinischem Quecksilber (siehe in §. 472 unter „Methode von Reinsch“ und §. 437, 2). Wenn man ursprünglich die Fällung mit Kupfer in dem einfachen Salzsäureauszuge von Speisen und Organen anstellen liess, so ist das für viele Fälle unzulässig. Hahnemann behauptet mit Recht, dass Salzsäure allein gar nicht alles, in organischer Substanz gebundene, Quecksilber in Lösung führe und wir wissen auch, dass in der Lösung vorhandene organische Stoffe die Abscheidung des Quecksilbers hindern.

§. 474. **Electrolytische und Abscheidung durch Metalle:** Sind, wie bei Unters. von *Harn*, nur sehr geringe Mengen von Quecksilber zu erwarten, so unterwerfe man die mit chlorsaurem Kali und Salzsäure vorbereitete Flüssigkeit direct der gleich zu besprechenden Probe nach Ludwig etc. oder der Electrolyse. Schneider hat, bei Anwendung eines 4 Centim. langen und 1 Centim. breiten Platinbleches als Anode und eines Golddrahtes von 1 Millimeter Dicke, der nach unten keulenförmig bis zu 2 Millimeter Durchmesser verdickt war als Kathode, 0,005 Gramm Sublimat in 1500 cc. Flüssigkeit innerhalb 36 Stunden aufgefunden.

Zur electrolytischen Untersuchung der mit chlorsaurem Kali und Salzsäure vorbereiteten Flüssigkeiten ist es, wenn es sich um grössere Mengen Flüssigkeit handelt, empfehlenswerth, eine Bunsen'sche Batterie von

3—4 Elementen, resp. einen galvan. Apparat von gleicher Stromstärke anzuwenden. Als Kathode, an welcher sich das Quecksilber abscheiden soll, wählt man einen Goldstab von ca. 2 Millimeter Dicke und 6—10 Centim. Länge, als Anode einen etwa gleichdicken Platindraht. Man lässt in der Regel beide 2—4 Centim. von einander entfernt bleiben und den Versuch 24—48 Stunden andauern. Die quecksilberhaltige Goldkathode wird dann gewaschen und getrocknet und endlich in einem längeren Glasrohr (ca. 20 Ctm.) von nicht mehr als 5 Mm. Lumen, welches unten zugeschmolzen und oben in eine dünne Spitze ausgezogen ist, erhitzt, bis alles Quecksilber vom Goldstabe verflüchtigt worden, wobei man sich bemüht, den Anflug ca. 3—4 Ctm. über die Stelle, bis an welche die Spitze des Goldstabes reicht, zu bringen. Dann wird das Glasrohr dicht unter der Stelle, wo sich der Quecksilberanflug befindet, abgeschmolzen, etwas Jod in die Röhre gebracht, auch das andere Ende derselben zugeschmolzen und das Jod durch vorsichtiges Erwärmen über einer kleinen Flamme bis zum Quecksilber getrieben[1]). Schmidt hat so mit 0,0005 Grm. $Hg Cl^2$ in 500 cc. Wasser die Reaction erhalten, desgl. bis zu 0,00005 Grm. $Hg Cl^2$ in 89 Grm. Speichel oder Harn dargethan. Noch kleinere Mengen hat Wolff mittelst eines von Krüss in Hamburg fabricirten Apparates abgeschieden. Wolff benutzt als Kathode einen Pinsel aus vergoldeten Silberfäden, an dem er innerhalb 4—5 Stunden die Quecksilberlösung einigemale langsam vorüberfliessen lässt.

Ludwig[2]) hat als Fällungsmittel für das Quecksilber Zinkstaub angewendet, und dasselbe auch direct auf **Harn** oder die mit Salzsäure und Kaliumchlorat vorbereitete Flüssigkeit wirken lassen (auf 500 cc. Harn ca. 3 Grm. Zinkstaub). Das nach $^1/_2$ Minute langer Einwirkung bei 50—60° mit Wasser gewaschene Zink wird bei 60° getrocknet, in eine 8—10 Millim. weite, schwer schmelzbare Glasröhre gebracht. Dann wird ein Asbestbausch, dann eine Schicht grobkörniges Kupferoxyd, endlich trockener Zinkstaub und noch ein Asbestpfropf so eingeführt, dass zwischen dem quecksilberhaltigen Zink und dem Asbest ein kleiner Zwischenraum bleibt. Die Röhre wird oben in eine 1—1,5 Millim. weite Capillare ausgezogen, am oberen Ende mit einer kleinen wulstförmigen Erweiterung zur Befestigung eines Kautschukrohres versehen. Die so vorbereitete Röhre wird horizontal gelegt, durch Klopfen mit einer kleinen Rinne versehen, zuerst so erhitzt, dass das vordere reine Zink und Kupferoxyd heiss (aber ersteres nicht geschmolzen) werden und erst dann allmählig auch das quecksilberhaltige Zink erwärmt wird. Nach 10—15 Minuten langem Erhitzen des letzteren findet man das Quecksilber in der Capillare. Dann sprengt man die Röhre kurz vor derselben ab, bringt in die dadurch gebildete trichterförmige Erweiterung etwas Jod, saugt am anderen Ende mittelst eines am Kautschuckschlauch befestigten Aspirators Luft und mit dieser Joddampf durch die Capillare, bis sich Jodquecksilber gebildet hat. Winternitz ersetzt das Zink durch Kupferspiralen und legt in die Capillare Gold, um das Quecksilber zurückzuhalten (Erhitzen im Strom trockener CO^2) und macht, indem er den Gewichtsverlust der mit Gold beschickten Röhre vor und nach dem Erhitzen bestimmt, den Versuch zu einem quantitativen. L. Böhm hat diese Meth. sehr empfohlen[3]).

---

[1]) Vergl. Schmidt a. a. O. Siehe auch Lazarevic „Exp. Beitr. z. Wirkung des Quecksilbers". Diss. Berlin 1879, Wolff Repert. f. anal. Chem. Jg. 1883, N. 8.

[2]) Wiener med. Jahrh. Jg. 1877 und 1880. Siehe auch Nega im Chem. Ctrbl. Jg. 1884, p. 498 und die oben citirte Arbeit von Ludwig und Zillner. Man hüte sich vor kadmiumhaltigem Zinkstaub, da nach Bondzynski Kadmiumspiegel entstehen können.

[3]) Ch. Ctrbl. Jg. 1890, II, p. 1022.

Fürbringer [1]) hat bei dem Ludwig'schen Verfahren Zink durch Messingwolle ersetzt. Da diese Methoden häufig bei der Untersuchung von Harn auf Quecksilberverbindungen verwendet werden, so bemerken Wolff und Nega, dass bei directer Bearbeitung des Harns nach denselben in 1 Lit. ca. 1 Milligr. Hg erkannt werden könne. Empfindlicher wäre die Reaction noch, wenn zunächst org. Substanzen durch etwa 2—3stündiges Erwärmen mit (pro Liter etwa 5 Grm.) $KClO^3$ und HCl zerstört, dann die Flüssigkeit auf $^1/_2$ oder $^1/_3$ concentrirt, mit H^2S behandelt würden und wenn erst mit dem so erhaltenen Schwefelquecksilber nach Wiederlösen in Königswasser und ca. 300 cc. Wasser durch den Versuch mit Kupfer etc. — sie empfehlen 3—4 Kupferstreifen, welche zuvor in Wasserstoff ausgeglüht wurden und welchen man eine Breite von 5 Millim. und eine Länge von 8—10 Ctm. gebe — bei 80° das Hg isolirt werde. Die Kupferstreifen sollen später mit Kalilauge, dann mit abs. Alkohol gewaschen, mit Filtrirpapier abgeputzt, bei 70—80° getrocknet, endlich in zugeschmolzenen Glasröhren erhitzt werden. Das Quecksilbersublimat wird dann schliesslich mit J behandelt. Alt [2]) hat in Wasserlösung, die er zuvor auf 60° unter Zusatz von HCl erhitzt, dann abgekühlt, später wieder erwärmt hatte, durch einen Zink-Kupferstreifen in 100 cc. noch 0,000002 Grm. Hg nachgewiesen. Bei Harn wäre die Empfindlichkeit nicht so gross gewesen, wenn man nicht die org. Substanzen zuvor zerstört hätte. Letzteres führt Witz durch Kochen mit HCl (auf 500 cc. Harn 10 cc.) und conc. Lösung von Kaliumhypermanganat aus (15—20 cc.). Die entfärbte Flüssigkeit lässt er sehr langsam durch ein Glasrohr fliessen, in dem sich eine Kupferspirale befindet, welche schliesslich ähnlich wie der Kupferstreifen behandelt wird.

Speciell für den Fall, dass Harn auf Quecksilber untersucht werden soll, ist noch eine Methode von Mayer [3]) empfohlen, bei welcher $^1/_2$—1 Liter Harn eingedampft, der Rückstand mit einer Mischung aus 30 Grm. trockenen Kalkhydrats und 15—20 Grm. ungelöschten gepulverten Kalks gemengt und das fein gepulverte Gemenge derart in eine 50—60 Ctm. lange, 3—$3^1/_2$ weite, an einem Ende stark verjüngt ausgezogene Glasröhre gebracht werden soll, dass anfangs zunächst der Verjüngung ein lockerer Asbestpfropf, dann eine Mischung aus ca. 15 Grm. Kalkhydrat und 10 Grm. ungelöschtem Kalk, dann der mit Kalk gemengte Harnrückstand, weiter eine Mischung von 15 Grm. Kalkhydrat und 10 Grm. ungelöschtem Kalk und endlich ein 3—4 Ctm. langer, dichter Asbestpropf kommen. Diese Glasröhre wird durch Asbest annähernd luftdicht mit ihrem verjüngten Ende in einer 50 Ctm. langen Verbrennungsröhre befestigt, welche ca. 15 Ctm. von der Verbindungsstelle einen lockeren Asbestpfropf, dann eine Schicht Kupferoxyd enthält. Beide Röhren werden mit Kupferblech umwickelt und in einen Verbrennungsofen gelegt, die Verbrennungsröhre mit einem Aspirator verbunden und darauf die dickere Röhre, von hinten angefangen, so stark erhitzt, dass das Kalkhydrat sein Wasser noch nicht verliert, während ein anfangs stärkerer, später schwächerer Luftstrom durch den Apparat geht. Nach beendigter Destillation wird die dicke Röhre entfernt, das Verbrennungsrohr von beiden Enden mit Kupferoxyd gefüllt, mit einer Vorlage versehen und erhitzt. In letzterer soll sich reines Wasser und Quecksilber

---

[1]) Ztschr. f. anal. Chem. Jg. 1878, p. 526, ferner Güntz ib. p. 57, Teubner ib. Jg. 1880, p. 198, Paschkis ib. Jg. 1883, p. 295, Lehmann ib. Jg. 1882, p. 472. Jg. 1884, p. 109, Wolff und Nega, Ph. Centrh. Jg. 1886, Nr. 32.

[2]) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. Jg. 1887, p. 409. Vergl. auch Almén im Arch. d. Pharm. Jg. 1886, p. 1031.

[3]) Med. Jahrbücher, Jg. 1877, H. 1 und Ztschr. f. anal. Chem., B. 17, p. 403.

in Tropfenform ansammeln, welches nach möglichster Trennung von ersterem in Jodid umgewandelt wird.

Mayer hat ferner sich davon überzeugt, dass bei mehrstündiger Destillation quecksilberhaltigen Harnes mit Kalkhydrat und Kalilauge (besonders bei Zugabe von etwas Natriumsulfit) bei 140° Quecksilber mit den Wasserdämpfen verflüchtigt wird, welches man durch mit ammoniakal. Silberlösung befeuchtete Glaswolle auffangen kann. Aus Letzterer treibt man später durch Erhitzen im Wasserstoffstrome und Ueberleiten über erhitztes Kupfer das Hg in ein Glasröhrchen und erkennt den Spiegel desselben mit Jod[1]).

Aus **Verbandstoffen** lässt sich das unzersetzt gebliebene $HgCl^2$ durch Auskochen mit Alkohol extrahiren und nach Destill. des filtrirten Auszuges, unter Zusatz von sehr verd. NHO^3, Wiederlösen etwa ausgeschiedener Massen durch Königswasser, mit H^2S fällen[2]). Man wird aber gut thun zu prüfen, ob sich nicht aus dem in Alkohol unlöslichen Rückstande durch Behandlung mit Chlorwasser oder Zerstörung mit HCl und $KClO^3$ noch Quecksilber gewinnen lässt.

In **Luftmischungen** kann man Hg nach Faraday durch Goldblättchen, welche verquickt werden, oder nach Merget durch ammoniakal. Silberlösung, welche reducirt wird, erkennen[3]). Aus dem entstandenen Silberamalgam kann Hg durch Erhitzen abgeschieden werden.

§. **475.** Hat man auf dem besprochenen Wege die Anwesenheit von Quecksilber dargethan, so entsteht nun die weitere Frage, *ob in der That dieses die* **Ursache einer Vergiftung** *abgeben konnte.* Letzteres wird in den wenigsten Fällen vom Chemiker beantwortet werden können, da selbst, wenn es gelänge, so grosse Mengen von Quecksilberchlorid nach der erst besprochenen Methode *abzuscheiden*, dass diese sicher tödtlich gewirkt hätten, immer die Frage zu beantworten bleibt, ob das Gift in der That als Quecksilberchlorid, oder ihm gleichwirkendes Präparat in das Object gelangte, oder in der Form eines milder wirkenden. Solche Fragen würden vom Chemiker nur dann gelöst werden können, wenn es gelänge, unzweideutig auf mechanischem Wege von der Substanz abzuscheiden, dies wird am ersten allerdings noch bei Calomel, Schwefelquecksilber, Jodquecksilber, auch vielleicht metallischem Quecksilber gelingen. Jedenfalls bleibt die Hauptaufgabe dem Mediciner vorbehalten, der seine Argumente aus dem Verlaufe der Krankheit, eventuell aus dem Sectionsbefunde schöpft.

§. **476.** Ueber die **Eigenschaften** *des Quecksilbers und seiner Verbindungen*, soweit dieselben nicht bereits im Voraufgehenden erörtert sind, möge hier folgendes Platz haben.

Metallisches Quecksilber siedet bei 360° C., sein Dampf ist farblos. Das spec. Gewicht des flüssigen Quecksilbers ist gleich 13,596. Bei —40° wird es starr[4]).

Mit vielen Metallen geht das Quecksilber in Legirung (Amalgam). von der es bei genügend hoher Temperatur wiederum abgegeben wird, und von denen einzelne für die Technik grosse Bedeutung erlangt haben (Zinnamalgam zum Belegen der Spiegel, Goldamalgam zum Vergolden und als Plombe für hohle Zähne, Amalgame mit Kadmium, Zinn, Kupfer, Silber etc. ebenfalls als Zahnplomben[5]) etc.).

---

[1]) Vergl. auch Lehmann in d. Zeitschr. f. phys. Chem. Jg. 1882, p. 1.

[2]) Ch. Ctrbl. Jg. 1890, I, p. 1079.

[3]) Vergl. auch Renk a. a. O.

[4]) Die graue Haut, welche sich bei längerer Berührung des Quecksilbers mit Luft von gewöhnlicher Temperatur bildet, entsteht vorzugsweise, wenn fremde begleitende Metalle (Blei, Wismuth etc.) vorhanden sind.

[5]) Die Frage, ob solche Plomben gesundheitsgefährlich, kann wohl verneint werden, da in ihnen nur sehr geringe Mengen Quecksilber vor-

Luftfreies und lufthaltiges Wasser, desgl. verd. HCl und H^2SO^4 sind ohne Wirkung auf Quecksilber. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt unter Entwickelung von SO^2 in Sulfat des Quecksilberoxyduls respective Quecksilberoxydes. Verdünnte NO^3H löst zu salpetersaurem Quecksilberoxydul, welches mit überschüssiger concentrirterer Salpetersäure zu Oxydsalz wird. Chlor verwandelt, wenn es im Ueberschusse vorhanden ist, in Chlorid, wenn Quecksilber im Ueberschusse, in Chlorür. Alkalische Laugen wirken nicht auf Quecksilber.

Die mechanischen Gemenge, in denen fein vertheiltes Quecksilber vorhanden (Ungt. Hydrargyri cin., Blue pils etc.), lassen unter dem Mikroskope dieses an seiner Kügelchenform erkennen.

Quecksilberoxyd kommt in zwei verschiedenen Modificationen vor, einer rothen, meistens auf trockenem Wege dargestellten, und einer gelben, stärker wirkenden, durch Präcipitation gewonnenen. Beide sind in Wasser nicht ganz unlöslich. Beim Erhitzen für sich werden sie dunkler, beim Erkalten nehmen sie ihre ursprüngliche Farbe wieder an. Stärkere Hitze zerlegt sie in Quecksilber und Sauerstoff; auch am Lichte werden sie (namentlich schnell das gelbe) partiell zerlegt. Gelbes Oxyd wird von den meisten Säuren weit leichter gelöst als rothes; ganz besonders auffällig ist die Leichtlöslichkeit des ersteren in wässriger Phosphorsäure, Essigsäure etc. Oxalsäure verwandelt das gelbe Oxyd sofort in weisses Oxalat, das rothe nicht und eine alkoholische Lösung von Quecksilberchlorid giebt mit gelbem Oxyd beim Erhitzen Oxychlorid, während rothes Oxyd unverändert bleibt.

Das *Quecksilberoxydul* ist schwarz, es wird am Lichte und in der Wärme leicht zu Oxyd und metallischem Quecksilber zerlegt. Das *schwarze Hahnemann'sche Quecksilberpräcipitat* entlässt beim Erwärmen Ammoniak.

Quecksilbersulfid kommt meist strahlig krystallinisch als Zinnober vor, es besitzt schön rothe Farbe und grosse Widerstandsfähigkeit gegen lösende Substanzen. Ausserdem ist eine amorphe schwarze Modification, die etwas weniger Widerstand gegen lösende Stoffe leistet, vorhanden[1]). In Königswasser löst sich schwarzes leichter als das rothe HgS. In der Lösung findet sich Schwefelsäure. Auch Schwefelnatrium löst. Mit salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak wird Zinnober sofort schwarz, was zur Unterscheidung von anderen rothen Mineralfarben dienen kann. Die sonstigen Reactionen des Schwefelquecksilbers sind bereits im Voraufgegangenen erörtert worden.

Quecksilberchlorür (Calomel) kommt ebenfalls in krystallinischer und amorpher Form vor. In Wasser und Alkohol sind sie unlöslich; in der Hitze unverändert flüchtig zu farblosem Dampfe, *ohne vorher zu schmelzen.* Licht reducirt. Cyankalium, Soda, Kalk etc. reduciren beim Erhitzen. In verdünnten Säuren sind sie schwer löslich, concentrirte kochende Salzsäure,

---

handen sind, dann aber dieselben nur verhältnissmässig geringe Oberfläche besitzen, also in gegebenen Zeiträumen nur äusserst geringe Mengen von Quecksilber abgeben würden, auch das Quecksilber meist durch die Berührung mit den fremden Metallen widerstandsfähiger gegen lösende Einflüsse wird (wenigstens bei Zinn und Kadmium). Dagegen ist der Fall denkbar, dass einmal, wo in einem gerichtlichen Falle Quecksilber nachgewiesen, die Frage aufgeworfen wird, ob dies nicht einer verschluckten Plombe entstamme. Es müssten dann auch noch die anderen Bestandtheile der Plombe nachweisbar sein.

[1]) Das in der Medicin angewendete sogenannte schwarze Schwefelquecksilber kann als aus Kügelchen von Schwefelblumen bestehend angesehen werden, die auf ihrer Oberfläche mit einer Schicht Schwefelquecksilber überkleidet sind. Das Hydrargyrum stibiato-sulfuratum ist ein mechanisches Gemenge aus grauem Antimonsulfuret und diesem officinellen Schwefelquecksilber.

auch concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure löst (erstere theilweise, indem Hg abgeschieden wird). Die hier entstehenden Lösungen enthalten eine dem Oxyde analoge Verbindung. Auch einige Salzlösungen zersetzen mit der Zeit in ähnlicher Weise (selbst Kochsalz). Chlor, Jod und Brom lassen eine dem Oxyde correspondirende Verbindung entstehen. Lösungen von Alkalihydraten und Alkalicarbonaten, Kalk- und Barytwasser verwandeln in schwarzes Oxydul. Ammoniak liefert schwarzes unlösliches Quecksilberchlorür-Ammoniak.

Quecksilberchlorid ist farblos krystallinisch. Es schmilzt gegen 265° C. und siedet bei 293°. Es ist in Wasser (in warmem weit leichter als in kaltem), in Alkohol und Aether löslich. Will man in Speisemischungen etc. $HgCl^2$ aufsuchen, so kann man mit Alkohol oder Aether extrahiren. Chlorammonium und Alkalichloride lassen leichter lösliche Doppelchloride entstehen. Beim Verdunsten wässriger Lösungen verflüchtigen sich Spuren des Chlorides. Die wässrige Lösung reagirt sauer, sie erleidet bei längerem Aufbewahren am Lichte Zersetzung zu Chlorür, Salzsäure und Sauerstoff. Wegen der fäulnisshemmenden Wirkung des Chlorides wird dasselbe mitunter der *Tinte* zugesetzt. *Eisenbahnschwellen*, mit Sublimatlösung getränkt, später als Brennmaterial verbraucht, haben einige Male Schaden gebracht (vergl. §. 473). Das *Hydrargyrum praecipitatum album* der Pharmacopöen ist in Wasser schwer löslich, wird aber von demselben allmählig zersetzt. Beim Erhitzen wird es partiell zerlegt, wobei u. a. Ammoniakdämpfe entwickelt werden. Deutlicher noch kann Ammoniak nachgewiesen werden, wenn man mit Kali oder Kalk erhitzt, wobei zugleich Quecksilber verflüchtigt wird.

Salpetersaures Quecksilberoxydul krystallisirt in farblosen monoklinoëdrischen Krystallen. In Wasser ist es ziemlich schwerlöslich. Es geht in wässriger Lösung allmählig in Oxyd über, oder scheidet Niederschläge von basischem Salz ab. Das *salpetersaure Quecksilberoxyd* krystallisirt in rhombischen Tafeln; es ist in wenig Wasser löslich, giebt aber auch oft beim Verdünnen Niederschläge von gelbem basischem Salz.

§. **477. Quantitative Bestimmung** kann so geschehen, dass man metallisches Quecksilber, oder Quecksilberchlorür, oder Quecksilbersulfid darstellt und diese wägt.

Erstere Aufgabe kann auf trocknem und nassem Wege gelöst werden.

In Bezug auf die Methode auf trocknem Wege, die meistens nur bei grösseren Mengen zur Anwendung kommt, will ich auf Mittheilungen von Erdmann und Marchand[1]), König und auch H. Rose verweisen.

Zur Bestimmung des Quecksilbers auf nassem Wege bedient man sich der salpetersäurefreien Lösungen, die man in Porcellanschälchen mit etwas Salzsäure versetzt, kurze Zeit mit Zinnchlorürlösung kocht und dann erkalten lässt. Man wäscht den Niederschlag durch Decantiren aus, erwärmt, wenn das Quecksilber noch nicht zusammengeflossen sein sollte, am besten unter Zusatz von etwas Salzsäure und Zinnchlorür, trocknet, bis bei mehrmals vorgenommenen Wägungen constantes Gewicht beobachtet worden[2]).

Die Bestimmung als Quecksilberchlorür kann in allen Lösungen, die nur Oxydulsalz enthalten, direct vorgenommen werden. Oxydhaltige Lösungen müssen durch phosphorige Säure zu Oxydullösungen reducirt werden[3]). Man lässt mit der phosphorigen Säure in der Kälte, oder bei mässiger Wärme 12 Stunden lang stehen, filtrirt dann auf tarirtem Filter das Quecksilberchlorür ab, trocknet bei 100° C. und wägt. 100 Theile enthalten 84,95 Theile Hg.

---

[1]) Journal f. prakt. Chemie. Bd. 31, p. 385. Ibid. Bd. 70, p. 64. Poggendorff's Annal. d. Phys. Bd. 110, p. 546.

[2]) Vergl. Lecco Ber. d. d. ch. Ges. Jg. 1886, p. 1175.

[3]) Poggendorff's Annal. Bd. 3, p. 529.

Die Bestimmung als Quecksilbersulfid nimmt man in Oxydlösungen vor. Ist zugleich Oxydul vorhanden, so wird dieses durch Zusatz von etwas Chlorwasser in die dem Oxyd analoge Verbindungsform übergeführt. Man leitet Schwefelwasserstoff ein bis die Flüssigkeit damit gesättigt, lässt absetzen, filtrirt durch ein vorher getrocknetes und tarirtes Filter, trocknet mit diesem bei 100° C. und wägt. Hat man Ursache anzunehmen, dass Schwefel beigemengt ist, so kann man kleine Mengen desselben durch Schwefelkohlenstoff entfernen. Grössere Mengen nimmt man durch Auswaschen mit einer Lösung von schwefligsaurem Natron fort [1]). Vergl. auch §. 473. Als **dosis letalis** nimmt man 0,18 Grm. $HgCl^2$ an.

Ueber volumetrische Bestimmung des Quecksilbers ist einzusehen Fresenius „Anleit. zur quant. Analyse".

§. **478.** Die Möglichkeit, das Quecksilber aus saurer Lösung der Oxydulsalze in Form von Chlorür zu fällen, bietet ein gutes Mittel, dasselbe von **Arsen, Antimon und Zinn zu trennen.** Von Gold gelingt die Trennung durch die Flüchtigkeit des regulinischen Quecksilbers.

Silber.

§. **479.** Zufällige **Vergiftungen** mit Silberverbindungen, welche zu arzneilichen, cosmetischen oder technischen Zwecken (Photographie, galvanische Versilberung, Merktinte für Wäsche) bestimmt waren, sind vorzugsweise zu berücksichtigen. Der metallische Geschmack, den die gewöhnlich zugänglichen Silbersalze besitzen, verhindert meistens Vergiftungsversuche. Unter den Präparaten dieses Metalles, die hier besondere Beachtung verdienen, steht das *salpetersaure Silber* oben an. Zum Färben der Haare wird vielfältig eine Lösung von *salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak* angewendet, zur galvanischen Versilberung eine Doppelverbindung von *Cyansilber* und *Cyankalium* (Argentine ebenso zusammengesetzt).

§. **480. Chem. Characteristik.** Das Silber ist *durch grosse Verwandtschaft zum Chlor und zu den Albuminaten* charakterisirt [2]). Es kommt ferner dem Golde nahe in der Neigung, regulinische Form anzunehmen, derzufolge seine Verbindungen selbst schon unter Einfluss des Lichtes leicht reducirt und zu einer Quelle freier Säuren und activen Sauerstoffs werden. Neben der Neigung des Silbers, sich mit Chlor zu unlöslichem AgCl zu verbinden, ist auch seine grosse Verwandtschaft zum Schwefel beachtenswerth. Das Sulfid ist auch in verdünnten Säuren schwer löslich. Das Chlorid wird bei Gegenwart anderer löslicher Chloride (Alkalichloride) leichter löslich. Auch in Flüssigkeiten, die freies Ammoniak enthalten, löst es sich. Chlor-, Brom- und Jodsilber werden mit Hülfe von Chloriden, Albuminaten und Ammoniak theilweise innerhalb des Körpers in Lösung gelangen, theilweise indessen auch voraussichtlich in Silber oder Schwefelsilber verwandelt und als solche aus dem Körper

---

[1]) Löwe, Journal f. prakt. Chemie, Bd. 77, p. 73.

[2]) Ueber die Albuminatverb. des Silbers siehe eine Arbeit von Lieberkühn, Müller's Arch. 1848, p. 285, sowie auch Emerson F. Reynolds in the Journal of the royal Dublin Society, 1864, No. 21, p. 249 (Auszug in Schmidt's Jahrbüchern, Bd. 127, p. 1). Vergl. auch Loew im Arch. d. Pharm. Jg. 1885, p. 112.

geschafft. Nach Gebrauch von Silber beobachtet man an den Wandungen des Oesophagus, Magens und Darmes auch auf der Körperoberfläche häufig einen weissen Schorf-Ueberzug von Silberalbuminat, der, wo Luft und Licht einwirken, grau und schwarz wird. Letzteres hat man einer Zersetzung, bei welcher Silber (Silberoxydul?), oder ein von Carey Lea besprochenes „Photosalz", oder Schwefelsilber entstehen sollen, zugeschrieben [1]). Im Cyansilber ist die Wirkung des Silbers mit der des Cyans combinirt.

§. **481. Wirkung.** Ueber die *Veränderungen*, welche im Körper bei Silbervergiftungen vor sich gehen, verdanken wir Riemer [2]). Rozsahegyi [3]), Fragstein [4]), Jacobi [5]), Krysinski [6]) u. A. Mittheilungen, Bei innerlicher Anwendung grösserer Mengen von löslichen Silbersalzen tritt leicht Erbrechen ein. Bei Silbervergiftung mit tödtlichem Ausgange wird man die Schleimhäute des Rachens, Magens etc. weisslich gefärbt, und je nach der verflossenen Zeit mehr oder minder stark geätzt antreffen. Dass ein Uebergang, wenigstens eines Theiles des genossenen Silbersalzes, ins Blut erfolge, ist durch Bogolowsky bewiesen [7]). Er macht eine durch das Silber erfolgende Zersetzung des Haemoglobins wahrscheinlich [8]). Ueber das Verhalten der Leber, auch in Betreff eines Ueberganges in den Harn sind wir insofern unterrichtet, als Bogolowsky nachgewiesen, dass bei mit Silberpräparaten vergifteten Kaninchen der (oft eiweisshaltige) Harn und der Inhalt der (stark gefüllten) Gallenblase Silber enthielten. Rozsahegyi hat es auch nach Subcutananwendung im Harn und Darmkoth aufgefunden. Eine Ablagerung von Ag in den Nieren, Nebennieren und dem Plexus choroideus beobachtete Lionville auch bei einer Frau, welche 5 Jahre vor dem Tode eine Höllensteinkur durchgemacht hatte [9]). Auch Mayençon und Bergeret haben dargethan, dass das Menschen und Kaninchen gereichte Silbersalz sich schnell im Körper verbreitet und langsam durch Harn und Faeces wieder ausgeschieden wird [10]). Der jüngere Orfila will bei Thieren noch monatelang nach innerlicher Anwendung von salpetersaurem Silber Ag in der Leber nachgewiesen haben.

Für chronische Silbervergiftungen ist die allmählig in der Haut sich ausbildende blaue Färbung, welche von dort abgelagerten Silberverbindungen herrührt, und die selbst nach Verlauf vieler Jahre nicht wieder schwindet, beachtenswerth. Diese Argyrie zeigt sich

---

[1]) Amerik. Journ. of Sc. Jg. 1889, p. 356.
[2]) Jahresb. f. Toxicol. u. Pharm. Jg. 1875, p. 432 u. Jg. 1876, p. 607.
[3]) Ibid. Jg. 1877, p. 538 u. Jg. 1878.
[4]) Berl. Klin. Wochenschr. Jg. 1877.
[5]) Arch. f. exper. Path. u. Pharm. Jg. 1878, Bd. 9, p. 289.
[6]) „Ueber den heutigen Stand der Argyriefrage". Dissert. Dorpat 1886.
[7]) Arch. f. path. Anatomie, Bd. 46, p. 409.
[8]) „Wirkung auf Athmung und Kreislauf" siehe Gäthgens. Giessen 1890.
[9]) Gaz. méd. de Paris. Jg. 1868, No. 39.
[10]) Journ. de l'anatomie et de la physiolog. Jg. 1873. p. 389. Vergl. auch Tschisch Arch. f. path. Anat., Bd. 100 (1885), p. 147.

auch bei Personen, welche viel mit Silber arbeiten, desgl. nach länger fortgesetzter Behandlung mit $AgNO^5$, nach Benutzung von silberhaltigen Haarfärbemitteln etc. In Bezug auf die Veränderungen der einzelnen Körpertheile und die Art, wie sie zu Stande kommt, verweise ich auf die Arbeiten von Krysinski (s. o.), Kobert (Intoxicat. und Sitz.-Ber. der Dorpater Naturf. Ges. Jg. 1893, p. 230), Schmul (Arb. a. d. pharmacol. Inst. der Univ. Dorpat 1892).

§. **482**. Die bei *äusserlicher Anwendung* von Höllenstein entstehenden **Höllensteinflecken** sind als solche unverkennbar. Von Tintenflecken unterscheiden sie sich dadurch, dass sie, mit verdünnten Säuren (Schwefelsäure etc.) nicht, wohl aber, mit Cyankaliumlösung oder einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron betupft, heller werden oder gänzlich schwinden[1]. Mit Jodtinctur betupft, werden sie in Natriumthiosulfat löslich, mit Chromsäure färben sie sich allmählig rothbraun und werden in NH^3 löslich. Von Flecken, die durch Buchdruckerschwärze entstanden sind, sind sie dadurch leicht zu unterscheiden, dass sich diese mit Fett (Mandelöl etc.) erweichen und theilweise abreiben lassen.

§. **483**. Käme dem Gerichtschemiker einmal die Frage vor, ob die **Haare** einer Person **mit Silbersalzen gefärbt sind,** so wird er sich zu erinnern haben, dass auf ihnen Silber abgelagert sein muss. Es wird dann nicht schwer sein, aus der Asche deutliche Reactionen des Silbers zu erlangen.

§. **484. Nachweis.** Betreffend die Abscheidung des Silbers aus Gemengen mit organischen Stoffen ist zu bemerken, dass es erst dann nachweisbar wird, wenn die Albuminate zerstört sind, dass selbst in ziemlich stark sauren Flüssigkeiten Silberchlorid schwer löslich ist. Erst Salpetersäure von gewöhnlicher Concentration und überschüssige Chloride lösen grössere Mengen, aber auch diese werden zum grössten Theil ausgefällt, sobald man mit Wasser verdünnt.

Zerstört man (nach §. 418 Meth. I), so wird es von der Menge des Silbers, des KCl und der Concentration der HCl abhängen, ob das entstandene Chlorsilber vollkommen, oder nur zum Theil in Lösung geht. Eine solche Lösung setzt beim Erkalten auf Zusatz von Wasser einen Theil des Chlorsilbers als *weissen amorphen* Niederschlag ab, der sich, so lange er mit der Flüssigkeit, aus der er sich abgeschieden, in Berührung bleibt, wenig verändert und erst dann, wenn er abfiltrirt, und durch Auswaschen gereinigt worden, am Lichte allmählig reducirt und dunkler gefärbt wird. Häufig bleibt aber auch dann soviel in Lösung, dass H^2S in derselben einen schwarzen Niederschlag erzeugt.

Verpufft man (nach §. 418 Meth. XI), so wird es von der Temperatur des Gemenges abhängen, ob das Silber als Chlorid, oder theilweise als salpetersaures Salz zurück bleibt, oder ob es (falls mit Alkali übersättigt worden) zu Metall reducirt wird.

Da es namentlich bei solchen Untersuchungen, bei denen man nicht a priori ziemlich sicher ist, dass Silber vorhanden, immer

---

[1]) Auch wo sie auf Wäsche vorkommen, kann man diesen Umstand benutzen, um sie zu recognosciren.

wünschenswerth bleibt, einen Gang zu befolgen, durch den man möglichst alle Stoffe der Gruppe zur weiteren Prüfung vorbereiten kann, so möchte ich auch hier empfehlen, die erste Zerstörung der organischen Stoffe mit chlorsaurem Kali und Salzsäure auszuführen. Man achte darauf: a) ob die Flüssigkeit klar, oder ob sie ungelöste Massen (AgCl) enthält, und b) ob sie beim Erkalten oder Verdünnen einen Niederschlag absetzt.

Wäre ein unlöslicher Theil zurückgeblieben oder durch Wasser abgeschieden, so ist dieser mit kohlensaurem Kali oder Natron und Salpeter im Porzellantiegel zu verpuffen und auf der Gebläselampe zu erhitzen. Der erkaltete Rückstand wird mit Wasser ausgezogen. Hat man stark genug erhitzt, so muss Silber zurückbleiben. Man löst in Salpetersäure, um weiter zu prüfen. Der nach Behandlung des Rückstandes mit Salpetersäure etwa ungelöst bleibende Antheil muss noch auf Chlorsilber geprüft werden.

Durch Wasser ausgeschiedenes Chlorsilber kann auch, noch feucht, mit verdünnter Kali- oder Natronlauge und ameisensaurem Natron erhitzt werden, es geht in regulinisches Silber über. Letzteres wird, in Salpetersäure gelöst, zu Anstellung der Identitätsreactionen des Silbers benutzt. Oder man kann mit etwas Schwefelsäure versetzen und ein Stückchen Zink (Magnesium) in die mit Wasser angeschüttelte Substanz bringen. Nach der Reduction entfernt man das überschüssige Zink resp. Magnesium durch verdünnte Schwefelsäure und wäscht das fein vertheilte Silber mit Wasser aus.

Gissmann [1]) verpufft die auf Silber zu untersuchenden Organe direct mit KNO^3, löst die Schmelze, filtrirt, dampft das Filtrat mit SO^4H^2 ein, bis diese sich zu verflüchtigen beginnt, verdünnt wieder mit Wasser, giebt einige Tropfen Platinchlorid und dann reines Zink hinzu und scheidet durch dieses das Ag ab. Letzteres wird wieder in NO^3H gelöst, mit HCl gefällt, wieder in Ammoniak gelöst, vom event. vorhandenen Blei abfiltrirt und das Chlorsilber wieder durch Salpetersäure abgeschieden. Aus dem in Wasser *unlöslichen Theile* der Schmelze zieht G. das Silber durch Salpetersäure aus und fällt mit Chlornatrium.

§. **485. Fällung mit Schwefelwasserstoff.** Hat die Flüssigkeit nach der Behandlung mit Salzsäure und Kaliumchlorat beim Erkalten oder Verdünnen keinen Niederschlag von Chlorsilber fallen lassen, oder ist dasselbe bei dieser Gelegenheit nicht vollständig abgeschieden, so wird erstere mit H^2S gesättigt. Der sich abscheidende *schwarze* Niederschlag von Schwefelsilber wird, nachdem er sich sedimentirt hat, abfiltrirt und vollständig ausgewaschen. Er ist unlöslich in Ammoniak, Schwefelammonium, Schwefelalkalien und mässig verdünnter Salzsäure, löst sich aber in Cyankalium und,

---

[1]) Vergl. die bereits citirte Arbeit von Jacobi. Siehe ferner Lehmann in der Ztschr. f. physiol. Chem. Bd. 6, p. 1 (1882). (Ibid. über Nachweis von Quecksilber und Blei im Harn.)

beim Erwärmen, in NO^3H von gewöhnlicher Concentration zu salpetersaurem Silber.

§. **486.** Die auf die eine oder andere Weise gewonnenen *Lösungen von salpetersaurem Silber* werden durch Abdunsten von der anhängenden überschüssigen Säure befreit. Der (neutrale) Rückstand, wieder in Wasser gelöst, wird zu folgenden **Reactionen** angewendet:

1) Ammoniak giebt braunen Niederschlag, der sich bei Ueberschuss des Fällungmittels leicht wiederum löst.

2) Salzsäure und lösliche Chloride geben weissen käsigen Niederschlag von Chlorsilber, der sich in Ammoniakliquor, auch in Cyankalium [1]) und in unterschwefligsaurem Natron leicht löst. Der Niederschlag wird am Lichte violett. Für sich erhitzt, schmilzt er, erträgt aber Glühhitze, ohne sich zu zersetzen. Mit Soda, Kohle und anderen reducirenden Substanzen erhitzt, wird er zu Metall reducirt. Noch feuchtes, frisch gefälltes Chlorsilber wird beim Kochen mit Kalilösung und Traubenzucker oder ameisensaurem Natron ebenfalls reducirt. Bromkalium fällt gelblichweissen, Jodkalium gelblichen Niederschlag.

3) Kupferblech überzieht sich in einer Lösung von salpetersaurem Silber mit einem weisslichen Ueberzuge von metallischem Silber, der nicht leicht verflüchtigt werden kann. Auch Fe, Zn, Mg fällen regulinisches Silber, ebenso schwefelsaures Eisenoxydul, schweflige Säure und andere reducirende Stoffe. Auf diese Thatsache basiren Mayençon und Bergeret ein Verfahren, um Silber im Harn etc. aufzusuchen. Sie lassen in demselben einen mit Platindraht umwundenen Zink- oder Magnesiumstab eine Zeitlang verweilen. Das auf dem Platin abgeschiedene Silber wandeln sie durch Chlorgas in Silberchlorid oder durch Salpetersäuredämpfe in Nitrat um, drücken dann auf mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit oder Wasser befeuchtetes Filtrirpapier und machen hier das Silber entweder durch eine Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff, oder durch Pyrogallussäure, oder durch unreinen Wasserstoff (Leuchtgas) sichtbar. Empfindlichkeitsgrenze 1:200000. — Au, Pd, Bi, Cu constatiren sie in ähnlicher Weise [2]).

4) Schwefelwasserstoff und auch Schwefelammonium fällen Schwefelsilber (§. 485), welches, mit Cyankalium geglüht, zu Silber reducirt wird, aber bei der obwaltenden Temperatur nicht flüchtig ist.

---

[1]) Die Lösung in Cyankalium kann man der Electrolyse unterwerfen, indem man als positiven Pol ein Stückchen Graphit (aus einem Bleistift), als negativen einen Kupferdraht benutzt. Auf letzterem setzt sich das Silber als metallischer Niederschlag ab. Ein Kupferzinkelement genügt zur Erregung des galvanischen Stromes. Der Silberbeschlag darf beim Erhitzen, wie oben gesagt, nicht verflüchtigt werden. Nickles, Jahresber. f. d. Chem., Jg. 1862, p. 610.

[2]) Nach Gissmann ist der Strich auf dem Filtrirpapier selten ganz farblos und ist Phosphor nur dann in der Schwefelkohlenstofflösung zu verwenden, wenn diese frei von Schwefelwasserstoff.

(Untersch. von As, Sb, Hg). Von den Schwefelniederschlägen des Zinns unterscheidet es sich durch Unlöslichkeit in Schwefelammonium.

5) Kali- oder Natronlauge müssen aus den Lösungen des Silbersalpeters braunes Silberoxyd fällen; dasselbe ist im Ueberschusse des Fällungsmittels nicht löslich.

6) Kohlensaure Alkalien fällen weisses Carbonat, das in Salpetersäure leicht löslich ist.

7) Kohlensaures Ammoniak liefert weissen Niederschlag, im Ueberschuss der Lösungsmittel löslich,

8) Phosphorsaures Natron gelben Niederschlag, sowohl in Salpetersäure wie in Ammoniak löslich,

9) Gelbes Blutlaugensalz weissen Niederschlag,

10) Rothes Blutlaugensalz rothbraunen Niederschlag,

11) Cyankalium weissen käsigen Niederschlag, im Ueberschusse des Fällungsmittels löslich zu farbloser Lösung,

12) Chromsaures Kali braunrothen Niederschlag, in Salpetersäure und in Ammoniak löslich,

13) Aus verdünnter ammoniakalischer Lösung von Silber schlägt Aldehyd allmählig einen Silberspiegel nieder. Ist ein solcher zu erlangen, so kann man ihn als **Corpus delicti** vorstellen.

§. 487. Die Frage, **in welcher Form** *das Silber in die zu untersuchende Substanz gelangte*, ist schwer chemisch zu lösen, wenn es nicht gelingt, die Säure oder säureähnliche Substanz noch nachzuweisen, mit der es verbunden war (Salpetersäure, Cyan, Jod etc.). Findet es sich als Chlorsilber, so ist zu fragen, ob dieses sich im vorliegenden Gemische erst gebildet, oder ob es als solches in dasselbe gelangte. Bei Vergiftungen mit tödtlichem Ausgange wird die Section schon Anhaltspunkte gewähren für die Beantwortung dieser Frage. Da die in Lösung befindlichen Verbindungen des Silbers sogleich auf die ersten Schleimhäute (Mundhöhle, Oesophagus, Magen) wirken, mit denen sie in Berührung kommen, so wird schon aus der Stelle, wo sich die Wirkung auf die Schleimhäute nachweisen lässt, auf die Natur der angewendeten Verbindung geschlossen werden können. Man hat auch die Frage nicht ausser Acht zu lassen, ob das gefundene Silber nicht in Form einer Silbermünze etc. verschluckt gewesen, da in diesem Falle von einer Vergiftung kaum die Rede sein kann. In *Leichen* würde auch das Silber lange Zeit nachweisbar sein.

§. 488. *Metallisches Silber* hat ein spec. Gew. gleich 10,50. Es schmilzt bei 954°, ist bei stärkerer Hitze flüchtig. An der Luft verändert es sich nicht.

Salpetersaures Silber krystallisirt in farblosen rhombischen Tafeln wasserfrei. Es ist etwa in gleichen Theilen Wasser löslich. Die neutral reagirende Lösung wird namentlich unter Einfluss des Lichtes bald zersetzt, indem sich ein schwarzer Niederschlag bildet.

§. 489. **Quantitative Bestimmung** des *Silbers* kann entweder so geschehen, dass man dieses als Schwefelsilber oder auch als Chlorsilber fällt und wägt.

In beiden Fällen ist zunächst das Silber entweder als regulinisches Metall oder Schwefelsilber abzuscheiden, dann wiederum in NO^3H zu lösen, die Lösung zu verdunsten und der Rückstand, in Wasser gelöst, weiter zu behandeln.

Will man als Schwefelsilber bestimmen, so behandelt man letztere Lösung mit H^2S, filtrirt auf vorher getrocknetem und tarirtem Filter möglichst schnell ab und behandelt, falls man fürchtet, dass freier Schwefel

in den Niederschlag übergegangen, mit einer Lösung von schwefligsaurem Natron [1]). Das Schwefelsilber wird auf dem Filter bei 100° C. getrocknet und dann gewogen. 100 Theile desselben entsprechen 87,07 Ag.

Als Chlorsilber fällt man aus der mittelst Salpetersäure wiederum angesäuerten Lösung mit Salzsäure. Den Niederschlag lässt man im Dunkeln einige Stunden absetzen und filtrirt dann auf vorher tarirtem Filter ab. Der Niederschlag kann bei 110° C. getrocknet oder im Porcellantiegel geglüht und dann gewogen werden [2]). 100 Theile Chlorsilber enthalten 75,28 Theile Ag.

Eine **Dosis letalis** ist für $AgNO^3$ schwer anzugeben. Es ist ein Fall bekannt, wo selbst nach 30 Grm. Besserung eintrat.

Blei.

§. **490.** Acute **Bleivergiftungen** gehören wegen der bedeutenden Dosen des Giftes, die hiezu nöthig, und des unangenehmen Geschmackes der löslichen Bleipräparate zu den Seltenheiten. Häufig dagegen sind die chronischen Bleivergiftungen. In den metallurgischen Etablissements, den Glashütten u. s. w., in denen mit Blei gearbeitet wird, verflüchtigen sich oft nicht unbeträchtliche Quantitäten desselben, die im Dampfzustande, und als Bleistaub die Gesundheit der Arbeiter gefährden. (Mit Mennige bereitetes Siegellack, mit derselben gefärbte Wachskerzen etc.). Auch in den Töpfer- und Malerwerkstätten, den Buchdruckereien verursachen verstäubende Bleipräparate [3]) oft üble Zufälle. Was den Einfluss anbetrifft, den chemische Agentien auf das Blei ausüben, so ist hier an die Wirkung des Wassers auf metallisches Blei zu erinnern. Mag auch *luftfreies* und von gelösten festen Stoffen freies Wasser ohne nachweisbaren Einfluss auf Blei bleiben, so kann doch nicht geleugnet werden, dass das in unseren Küchen angewendete lufthaltige und mit gelösten Stoffen mehr oder minder beladene Wasser in relativ beträchtlicher Menge Blei aufzunehmen vermag. Bleireservoire und Bleiwasserleitungen haben sich an vielen Orten als unzweckmässig und gesundheitsgefährlich erwiesen [4]). Die Anwendung von Blei-

---

[1]) Löwe a. a. O.

[2]) Vergl. Wittstein in Fresenius Ztschr. f. anal. Chemie, Jg. 2, p. 157.

[3]) Vergl. z. B. Archambault im Journ. de Chim. méd., 1870, May 220.

[4]) Die Literatur über diesen Gegenstand ist eine umfangreiche und nicht selten findet man Widersprüche in den einzelnen Angaben. Ich verweise vorzugsweise auf folgende Arbeiten: Christison „A treatise of poisons". — Edinburgh 1845, p. 515. — Handwörterbuch für die Chemie, Artikel Blei. — Elsner's chem. techn. Mitth., Jahrg. 1854—1856. — Graham-Otto II. Abtheil. III. — Calvert in Dingler's polytechn. Journal, Jahrg. 1862. — Kersting im Correspodenzblatte des Rigaer naturw. Vereins, 1863. — Max Pettenkofer in Pharm. Zeitschr. f. Russland, Jahrg. IV, p. 42. — Köhler in der Zeitschr. f. ges. Naturw., Jahrg. 1868, Bd. 31, p. 346. — Pappenheim „Die bleiernen Utensilien für das Hausgebrauchswasser", Berlin 1868. — Hirschwald (eine gründliche Studie der Verhältnisse, unter welchen Blei gelöst wird). — Reinveillier „Empoisonnement des eaux potables par le plomb", Paris 1870. Dentu. — Траппъ in der Сїв. Почта. Jahrg. 1864. — Schneider im Arch. f. Pharm., Jahrg. 1884, p. 185, Hamon „Etude sur les eaux potables et le plomb" Paris 1881. — Reichardt, Chem.

Centralbl. Jg. 1886, p. 26 und Zeitschr. f. öffentl. Gesundheitspflege 1885. — Garret im Ch. Ctrbl. Jg. 1891. II. p. 720. — Die von Pappenheim u. A. gesammelten Erfahrungen lassen sich in Folgendem zusammenfassen. Wasser nimmt um so mehr Blei auf, je weniger Salze (namentlich kohlensaure) und je mehr Gase und besonders freie Kohlensäure es enthält. Gelöste organische Stoffe scheinen mehr oder minder Abweichungen von dieser Regel bedingen zu können. Wo man hartes und dabei luftarmes Wasser hat, kann eine *Bleileitung* ohne Nachtheil sein, nicht aber ein *Bleireservoir*, welches Zutritt und damit Aufnahme von Sauerstoff gestattet. Der an den Bleiröhren sich allmählig ablagernde Ueberzug von basischen Carbonaten kann bis zu einem gewissen Grade das darunter gelegene Metall vor Einwirkung des Wassers schützen, ist aber insofern nicht zu übersehen, als er *abblättern* und in Wasser suspendirt werden kann.

Sauerstofffreies, völlig reines Wasser ist ohne alle Wirkung, ebenso Wasser, welches nur Schwefelwasserstoff gelöst hat. Bei der Einwirkung von *sauerstoffhaltigem Wasser*, welches sonst keinen Stoff gelöst enthält, überkleidet sich das Blei mit einer oxydischen Schicht, das Wasser selbst nimmt Bleioxydhydrat auf. Die Menge des gebildeten Oxydes ist abhängig von der Oberfläche des Bleies, dem Gehalte des Wassers an Sauerstoff und der grösseren oder geringeren Möglichkeit, den an das Blei abgegebenen Sauerstoff durch neue Aufnahme aus der Luft zu ergänzen. Wasser, welchem geringer Zusatz von *Kali-*, *Baryt-*, *Kalkhydrat* gemacht wurde, wirkt energisch auf Blei, die Oberfläche des letzteren bleibt blank, die Flüssigkeit löst die Doppelverbindung des Bleioxydes mit den vorhandenen Basen. Wasser mit wenig *Chlorwasserstoff* afficirt Blei bei Luftzutritt. Das die Oberfläche des Metalles bedeckende Chlorblei ist durchsichtig. *Schwefelsäure* wirkt ähnlich, nur ist das entstehende Sulfat undurchsichtig und die Oberfläche des Bleies erscheint deshalb matt. In *kohlensäurehaltigem Wasser* wird unter gleichen Bedingungen das Metall dunkelgrau und matt, weisse Absätze bilden sich reichlich; das Wasser selbst löst wenig. *Lufthaltiges, wenig Kohlensäure* haltendes Wasser lässt in offenen Gefässen basisch kohlensaures Bleioxyd neben Oxyd und Oxydhydrat entstehen. Zugleich sieht man in letzterem Falle salpetrige Säure, wahrscheinlich als Ammoniaksalz sich bilden. Alles das geschieht auch, wenn Blei der freien Luft exponirt ist, also z. B. auf Bleidächern etc. Die Deckschichten, welche sich auf Blei bilden, welches von Zeit zu Zeit benetzt wird und dann wieder an der Luft abtrocknet, sind blendend weiss, springen leicht und bekommen Risse. Sind sie dünn, so löst Wasser reichlich Blei (Neubildung von Oxydhydrat), sind sie dick, so geht oft in Tagen kein Blei in Lösung. Gemenge von gleichem Vol. *lufthaltigen* und mit *Kohlensäure gesättigten* Wassers wirken in verschlossenen Gefässen so, dass das Blei in 8—14 Tagen grau und mit einem Ueberzuge von neutralem Bleicarbonat versehen wird; auch das Wasser hat dann von letzterem Salze (1 : 30000—20000) oder, bei Mangel von Kohlensäure, Oxydhydrat gelöst. Ist zugleich auch *metallisches Eisen* zugegen, so wird mit diesem auch Blei gelöst, aber wie es scheint, später wieder vollständig ausgefällt. Pappenheim sah, dass bei Einwirkung *lufhaltigen Wassers*, in welchem *organische Substanzen* (Rohrzucker, Weingeist, Harnstoff, Salicin, neutrale Excremente, das Lösliche aus Coniferenholz etc.) vorhanden waren, diese an sich die Oxydation nicht beeinflussen, einzelne sogar dieselbe hindern, dass aber manche dieser Stoffe chemischen Metamorphosen unterliegen können, deren Producte auf den Verlauf des Processes nicht ohne Einwirkung bleiben. *Lufthaltige Lösungen saurer Carbonate* wirken wie die entsprechenden Lösungen der Kohlensäure. Etwa 120 Milligr. Natriumbicarbonat im Lit. Wasser hindert das Gelöstwerden von Blei, ebenso Lösung von Kalkcarbonat in kohlensäurehaltigem Wasser, selbst bei Gegenwart organischer Substanzen, salpetrigsauren Ammoniaks

oder von Chlorammonium. *Concentrirte Lösungen* der Sulfate des Natriums, Ammoniums, Magnesiums und Aluminiums, ebenso der Chloride des Calciums, Ammoniums, Aluminiums, der Nitrate des Kaliums, Ammoniums und des Magnesiums, des Natriumacetates und Kaliumtartrates lösen Blei, desgleichen nehmen $^1/_{2000}$ *Lösungen* von den Sulfaten des Kaliums, Ammoniums, Calciums, Magnesiums, des Alauns, der Chloride des Ammoniums, Calciums und Magnesiums, der Nitrate des Kaliums, Ammoniums, Calciums, Strychnins und Brucins, endlich des Natriums Blei auf. Dagegen wird das Blei nicht gelöst von concentrirten Solutionen des Natriumchlorides, des neutralen und sauren Natriumcarbonates, des einfach und zweifach Kaliumchromates und des Natriumphosphates, endlich den $^1/_{2000}$ Lösungen des Natriumchlorides und des neutralen Natriumcarbonates. Wenn neutrale Salze mit Säuren oder sauren Salzen zusammen gelöst sind, so reagiren sie erst, nachdem die letzteren ihre Action vollendet haben.

Wenn einzelne Beobachter *abweichende Resultate* erzielt haben, so erklärt Pappenheim diese theilweise daraus, dass sie mit unreinen Bleisorten gearbeitet haben, bei denen fremde Beimengungen oft die Reactionen der einzelnen Körper modificiren, theilweise auch daraus, dass das Blei keine reine Oberfläche gehabt (kleine Quantitäten von Fett etc. sind schon von grossem Einfluss).

Garret bemerkt hiezu, dass bei der Oxydation des Bleies nicht nur der in Wasser gelöste O, sondern auch solcher, welcher durch Bleiwirkung oder electrolytische Processe unter Vermittelung von Pb und fremden Metallen gebildet wird, endlich auch Nitrate und Nitrite betheiligt sind. Letztere — die Nitrite — wirkten, indem sie selbst sich oxydirten, als Ueberträger von O und machten die Oxydation des Pb. continuirlich. — Durch Carbonate alkalisches Wasser wirke nur auf frisches Blei, später werde dieses durch bas. Carbonat (event. auch durch Phosphat und Silicat) geschützt. Die widersprechenden Angaben über Wirkung des CO^2 im Wasser erklärt G. auch dadurch, dass anfangs lösl. Bicarbonat entstehe, später aber durch PbO dieses ausgefällt werde. Die Wirkung des Wassers etc. auf Pb werde mit zunehmender Temp. (bis 50°) intensiver.

Unter den bisher vorgeschlagenen Schutzmitteln verwirft Pappenheim die Kautschuk- und Guttaperchaeinlagen, weil sie allmählig brüchig werden; die Verzinnung, weil sie Lücken lässt; die Incrustirung durch Schwefelblei, weil dieses sich abblättert, auch zu Sulfat oxydirt werden kann; die Filtration durch Kohle, weil letztere zu langsam absorbirt, auch fein suspendirtes Hydrat etc. hindurchlässt und die Niederschlagung durch Eisen, weil sie zu langsam wirkt. Für einzelne Zwecke glaubt er Ueberzüge von Paraffin empfehlen zu können. In Betreff seiner hierauf gerichteten Vorschläge, sowie der sonstigen Schlüsse, welche der Verfasser aus seinen Versuchen zieht, verweise ich auf das Original. Wenn behauptet wurde, dass Bleiröhren von Wasser allmählig derart incrustirt werden, dass Wasser nichts mehr löst, so widerspricht dem Schneider. Aus der oben citirten Arbeit von Reichardt entnehme ich noch die Bemerkung, dass *neue* Bleiröhren weniger Blei an Wasser abgeben wie *alte*. Dass Röhren, durch welche *fortwährend* Wasser fliesst, oft sehr wenig Blei an Wasser abgeben, dass dagegen Röhren, welche abwechselnd mit Wasser und Luft gefüllt sind, viel Blei an das Wasser verlieren, bestätigt auch Reichardt, und aus diesem Grunde verwirft er die Bleiröhren bei Pumpbrunnen und anderen Einrichtungen, wo sie nicht immer Wasser enthalten, völlig.

Ueber Einwirkung verdünnter Salzlösungen auf Blei wäre ferner noch einzusehen Meier in den Chemical News. T. 25, p. 292 (1872) und im Arch. für Pharm. Bd. 3 (3 R.), p. 26 (1873) und mehrere Abh. im Jahrg. 1874 der Compt. rend. — *In jedem Falle kann ein endgültiger Entscheid, ob das in einem Orte durch Bleiröhren gelieferte Wasser gesundheitsgefährlich sei, nur auf Grundlage chemischer oder physiologischer Versuche geliefert werden.*

folie als Emballage von Chocolade, Schnupftabak [1]), Thee, überhaupt Nahrungs- und Genussmitteln, die hygroskopisch sind, hat ebenfalls zu unangenehmen Zufällen Anlass gegeben. (Mit Bleichromat gefärbte Leinwand als Emballage amerikanischer Schinken.) Ebenso die Benutzung bleierner Geräthschaften bei Bereitung von Speisen (Bier- und Weinpumpen aus Blei.) Wieweit *bleihaltiges Zinn* und daraus gefertigte Geräthe gesundheitsgefährlich sind, ist schon früher (§. 457) erörtert worden. Hinzufügen will ich aber noch, dass auch bei in Weissblech transportirten Fleischconserven, Pasteten, Cornedbeef, Hummer etc. Gautier, Schützenberger und Boutmy einen Bleigehalt constatirten, welcher aus der 10—60 % enthaltenden Löthmasse stammt (Weissblechzinn enth. ca. 1 % Blei). Bleireichere Legirungen scheinen bei Conservebüchsen, wie sie eine Zeitlang die französische Marine benutzte, verwandt zu sein. Union pharm. V. 3, p. 419, 1881. Ich will hier ferner auf die Benutzung von Schrotkörnern zum Reinigen von Flaschen hinweisen, die hie und da gebräuchlich ist. Bei Wein- und Bierflaschen ist durch die Form der Flasche Gelegenheit geboten, dass sich einzelne Körner am Boden festklemmen, die dann, wenn die Flasche gefüllt ist, allmählig theilweise gelöst werden. In dem aus England in Flaschen importirten Porter habe ich, ebenso wie Hassenstein, mehrmals Schrotkörner gesehen, deren Oberfläche schon verrieth, dass eine Reaction erfolgt war [2]). Endlich ist an den Bleigehalt des Krystallglases, an die Benutzung von Bleipräparaten (Bleioxyd, Mennige etc.) zur Herstellung von Bleiglasur auf irdenen Geschirren zu erinnern. Das Blei liegt dort in Form eines Silicates vor, welches nicht unempfindlich gegen Einwirkung von Wasser, namentlich lufthaltigem, auch nicht gegen den Einfluss saurer Flüssigkeiten (verdünnter Essig etc.) ist [3]). Auch Geräthe, die mit einem Bleiweiss oder

---

[1]) Flinzer hat eine Anzahl käuflicher Schnupftabacke und ihre Emballage untersucht. Von zehn Fabriken lieferten fünf in reine Zinnfolie verpackt; ihr Taback war bleifrei. Zwei versandten in bleihaltigem Zinn und ihr Fabrikat enthielt Blei. Drei hatten reine Bleiverpackung. Bei einer Probe der letzteren fand F. im Innern des Päckchens 0,31 %, unmittelbar am Rande 0,76 % Blei. Vjschr. f. ger. Med., Bd. 9 (N. F.), p. 175. Ueber Blei in Nahrungsmitteln siehe Ztschr. d. allgem. Oesterreich. Apoth.-Ver. Jg. 1882, p. 233 und Arch. d. Pharm. Jg. 1882, Bd. 20, p. 535. Endlich mache ich noch besonders auf Wolffhügel „Erläut. z. Entwurf des Gesetzes betreffend Verkehr mit Biei und Zink (auch Zinn) haltenden Gegenständen“, Excerp. im Ch. Ctrbl. Jg. 1887, p. 592, aufmerksam.

[2]) Ueber einen Fall, in dem man Vergiftung von Rindern auf Rechnung von zufällig genossener Bleifolie (Emballage von Thee) schreibt, vergl. Cartwright Edinburgh. Veter. Review 1863, p. 481, Erkrankung von Kühen nach Genuss von Rüben (die Felder waren durch das Wasser der aus Pochwerken des Harzes Blei herbeiführenden Innerste überschwemmt gewesen), vergl. Ernst im Jahresb. f. Pharm. Jg. 1886, p. 440. Subacuten Saturnismus durch eine verschluckte Bleikugel beschrieben Potain und Homolle in d. Annal. d'hyg. publ. T. 16, p. 1.

[3]) Vergl. ärztl. Intelligenzbltt f. Baiern, Jahrg. 1869, Buchner's Rep.

Mennige haltenden Oelfarbüberzuge versehen sind, sollten nicht mit sauren Flüssigkeiten in Berührung gebracht werden, die man später geniessen will [1]). Conditorwaaren, Oblaten etc. mit Bleifarben — Chromgelb u. s. w. gefärbt, sind ganz unzulässig und ein Unfug ist es, wenn man in Amerika Macaroni, Vermicelli, Theekuchen etc., an denen man Eier sparen wollte, mit Chromgelb färbte. Wahre Massenvergiftungen sollen (1887) durch diesen Betrug veranlasst worden sein. — Visitenkarten und Mehl, mit Bleiweiss versetzt, oder mit Mühlsteinen bereitet, bei denen man Lücken mit Blei ausgefüllt [2]). Mit Bleizucker geschönter Wein. Endlich will ich noch an die cosmetische Verwendung von Blei und Bleipräparaten als Schminke und Haarfärbemittel erinnern, die häufiger zu Vergiftungen geführt hat [3]). Selbst nach Benutzung von Rosshaaren, welche mit Bleiverbindungen gefärbt waren, in Betten hat Hitzig bei 7 Personen Erkrankungen wahrgenommen [4]). Auch die Benutzung von weissem bleihaltigem Ledertuch bei Kinderwagen etc. ist nicht unbedenklich. Man beachte auch, dass manche Chemicalien bleihaltig verkauft werden (SO^4H^2 und manche Subst., welche mit dieser dargestellt sind, — Weinsäure, Citronensäure, Kaliumchlorat, Borax etc.) [5]).

---

f. Pharm., Bd. 19, p. 1 und Med. Centrbl. Jahrg. 1869, p. 400, desgl. Dublin Journ. of med. Sciences Vol. 63, p. 77 und Dingler's polyt. Journ. Bd. 223, p. 98. Das noch fortwährend die Zahl der Thongeschirre, welche wegen ihrer Bleiglasur beanstandet werden müssen, eine grosse, beweisen Mittheilungen Sendtners aus der Unters.-Anst. in München. Von 2009 Proben, welche seit 1884 dort untersucht wurden, mussten 1307 (65 %) beanstandet werden. Arch. d. Hyg. B. 17 p. 429 ff. (1893).

[1]) Vergiftung mehrerer Arbeiter durch Apfelwein, der in schadhafter Mühle bereitet und bleihaltig geworden, vergl. Pharm. Journ. and Transact. V. 9, p. 395. — Bleiintoxication bei mehreren Personen nach Genuss von Bier, welches mit Mennigkitt in Berührung gewesen, v. Taylor im Lancet, Jahrg. 1871, Nr. 19. — Ueber eine andere, zu welcher in Bleitrögen gekühltes Ingverbier Anlass gegeben, ist nachzulesen bei Mac Kellar im Glasgow. med. Journ., Jahrg. 1871, Nov., p. 123. Vergl. auch Bambeke, Dumoulin und Morel im Bullet. de la Soc. de Méd. de Gand. 1877. Blei zu Siphons für kohlens. Wasser vergl. Thomson im Pharm. Journ. and Trans. Vol. 8, p. 353 (1877) und Gautier Union pharm. Vol. 5, p. 44.

[2]) Jahresb. f. Toxicol. Pharm. etc. Jg. 1877, p. 534.

[3]) Vergl. z. B, Schotten in Virchow's Archiv, Bd. 18, p. 177.

[4]) „Studien über Bleivergiftung". Berlin 1868.

[5]) Obigen Erfahrungen entsprechend, bestimmt das Deutsche Ges. vom 25. Juni 1887, dass Ess-, Trink-, Kochgeschirre etc. nicht ganz oder theilweise aus Pb oder mehr als 10 % Pb haltenden Metalllegierungen angefertigt werden dürfen, dass sie — das gilt auch von Conservebüchsen — nicht mit Zinn, welches mehr als 1 % Pb enthält, überzogen und nicht mit Legirungen, welche mehr als 10 % Pb. enthalten, gelöthet werden dürfen. Auch zu Druckvorrichtungen beim Ausschank von Bier, zu Siphons für kohlensäurehalt. Getränke und Kindersaugeflaschen darf keine Legirung mit mehr als 1 % Pb verwendet werden. Email oder Glasur darf bei halbstündigem Kochen mit einer Mischung von 100 Th. Wasser und 4 Th. Essigsäure kein Blei abgeben. Bleihaltiger Kautschuk darf zu Mundstücken für Saugflaschen, Saugringen, Warzenhütchen, Trinkbechern, Spielwaaren (mit Ausnahme massiver Bälle), Leitungen für Bier, Wein, Essig nicht be-

§. **491. Verbindungen.** Ausser dem *metallischen Blei*, den zum Glasiren etc. gebrauchten *Silicaten*, dem *Bleioxyde* und der *Mennige*, ferner dem *Bleiweiss* (basisch-kohlensaures Blei) sind folgende Verbindungen des Bleies hier beachtenswerth: *Bleisuperoxyd, Schwefelblei, essigsaures Blei, chromsaures Blei, Jodblei,* Acet. plumbicum, *Aqua Goulardi etc.*, das *phosphorsaure* und *salpetersaure Blei,* Emplastrum und Unguentum plumbicum. Von diesen sind das neutrale und basisch-essigsaure, ferner das salpetersaure Blei in Wasser löslich.

§. **492.** Hinsichtlich der **Wirkung** *des Bleies und seiner Präparate* ist eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Silber nicht zu verkennen. Auch hier ist eine auffällige Verwandtschaft zu den Albuminaten und zum Chlor vorhanden, mit welchem letzteren das Blei ebenfalls ein in Wasser schwer lösliches Chlorid giebt (dasselbe ist allerdings minder schwer löslich als Silberchlorid). Dabei ist zu bemerken, dass das Blei leichter oxydirbar als Silber, minder geneigt, reducirt zu werden, und dass seine löslichen Salze, namentlich das salpetersaure, weniger energisch ätzend wirken als Silbersalze. Endlich ist sein Sulfat weit schwerer löslich als schwefelsaures Silber, während das Schwefelblei mindestens ebenso widerstandsfähig gegen lösende Einflüsse als Schwefelsilber ist.

Das Bleioxyd, die Mennige (die beim Behandeln mit vielen verdünnten Säuren in Bleioxydsalz und Superoxyd zerfällt), das Bleiweiss, das Jodblei und phosphorsaure Blei, auch metallisches Blei und das Sulfat vermögen sich im thierischen Körper zu lösen. Ob Bleisuperoxyd im Körper gelöst wird, ist noch zweifelhaft.

§. **493.** Auch bei der **Resorption** des Bleies scheinen die Albuminate eine Function zu haben. Bei Bleivergiftungen hat man Bleigehalt in Nerven, Lungen, Milz, Leber, Nieren, Muskeln, Knochen und anderen Theilen des Körpers nachgewiesen. Ein besonderes Absorptionsvermögen für Blei ist nur für Leber, Gehirn und Knochen nachweisbar. Letztere scheinen nach Gusserow's Beobachtungen bedeutende Mengen aufnehmen zu können, was bei der auch sonst erwiesenen Fähigkeit des Bleies, Calcium in dessen Verbindungen zu substituiren, nicht Wunder nehmen kann. Bei zwei Arbeiterinnen einer Bleiweissfabrik, welche an Bleivergiftung starben, erhielt Blyth aus der Leber der Einen 24 Milligr., aus der Niere derselben 5 Milligr., dem Gehirn aber 106 Milligr. Bleisulfat. Aus 299 Grm. Leber der Anderen schied er 24 Milligr., aus der Niere derselben 78,9 Milligr. und aus dem Gehirn 117 Milligr. Sulfat ab. Das Kleinhirn war relativ bleireicher wie das Grosshirn. Durch den

---

nutzt werden. Packung von Schnupf- und Kautaback, desgl. für Käse darf nicht mehr als 1 % Pb enthalten, Flaschen, in denen Rückstände von Bleischrot vorhanden, desgl. mit Blei an der Mahlfläche hergestellte Mühlsteine sollen nicht gebraucht werden. S. a. Ges. vom 5. Juli 1887, welches Blei-Farben zu den gesundheitsschädlichen rechnet, aber die Anwendung von Bleioxyd zu Firniss und Email, Bleiweiss zu Wachsguss (1 %), Bleichromat als Oel- oder Lackfarbe oder mit Lack- oder Firnissüberzug gestattet.

albuminhaltigen und mitunter icterischen Harn wird ein Theil des Bleies aus dem Körper excernirt[1]), aber ein nicht unbeträchtliches Quantum auch mit den festen Excrementen. Das Blei ist in den Excrementen theilweise als Schwefelblei vorhanden. Navart fand bei Saturnismus im Speichel kein Blei. Dass durch die Galle eine Abscheidung erfolgt, hat Annuschat bewiesen. (Vergl. auch Wichert a. a. O.) Bleiausscheidung auf die Haut hat Miura behauptet.

§. **494.** Ueber die **pathologischen Veränderungen**, die im Körper bei Bleivergiftungen vorkommen, ist wenig bekannt[2]). In acuten Fällen wird sich die Schleimhaut des Magens und Darmtractus ziemlich stark afficirt zeigen, indessen nicht in dem Maasse, wie dies bei Vergiftungen mit Silber stattfindet. Weisse Massen von Bleialbuminat finden sich dann meistens, namentlich an der Magenschleimhaut. Für die Diagnose chronischer Bleivergiftungen können die oft eintretende Trockenheit der Schleimhäute und die in deren Folge beobachtete Stuhlverstopfung, die welke icterische Beschaffenheit der Haut, die vermehrte Speichelsecretion, der üble Geruch des Athems, die eingezogenen Bauchdecken und Kolikschmerzen, die Krämpfe (Athralgie) und Paralysen, namentlich der Extremitäten, endlich nach dem Tode der Sectionsbefund (katarrhalischer Zustand der Darmschleimhaut, Verengerungen an einzelnen Stellen des Darmes, gelbliche Färbung, auch Hypertrophie des Hirns, schieferblaue Färbung des die Zähne umsäumenden Zahnfleisches) wichtig werden.

§. **495.** Für die **Abscheidung des Bleies** kann im Allgemeinen dasselbe gelten, was bereits für das Silber mitgetheilt ist. Bei Zerstörung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure erhält man Chlorblei, das krystallinisch ist aber auch beim Erkalten theilweise Lösung bleibt (§. 418 I. f.).

Sollte einmal nach der ersten Filtration etwas Chlorblei ungelöst auf dem Filter geblieben sein, so thut man gut, den Niederschlag mit Soda und salpetersaurem Ammoniak zu mengen und

---

[1]) Vergl. Gusserow a. a. O. Derselbe konnte im Harne eines Hundes, der 27 Tage lang täglich 2 Grm. schwefelsaures Blei erhielt, Blei nachweisen und zwar nach der Methode, die wir später als von ihm aufgestellt besprechen werden. Ferner vergl. Heubel, desgl. Ch. Centrbl. Jg. 1882, p. 602, Ztschr. d. allg. Oesterreich. Apoth.-Ver. Jg. 1883, No. 13, Annuschat im Arch. f. exper. Path. und Pharm. Bd. 10, p. 261, Jores „Auftr. von Blei im Harn" Bonn 1889, Berl. kl. Wochenschr. Jg. 1890 N. 44.

[2]) Ueber Wirkungen des Bleies auf den Thier-Organismus vergl. Harnack im Arch. f. exper. Pathol. und Pharm. Bd. 9, p. 152 (1878) und Moreau in der Gaz. des Hopit. 49 Ann. No. 46 u. 56, Maier Arch. f. path. Anat. Jg. 1882 p. 455, Gesenius „Veränd. v. Muskeln und Knochen bei Bleivergift." Diss. Jena 1887, Dressler „Veränd. von Gehirn und Rückenmark der Kaninchen bei Bleivergift." Diss. Freiburg 1887, Lunz „Ueber Verh. d. Elasticität d. Arterien bei Verg. mit P, Hg, Pb", Diss. Dorpat 1892, Leyden Zeitschr. f. kl. Med. B. 7 p. 85 (1883). Weitere Lit. s. Kobert „Intoxicat."

auszutrocknen, dann das Gemenge zu verpuffen, wobei je nach der angewendeten Hitze salpetersaures, salpetrigsaures Bleioxyd, oder auch Bleioxydnatron zurückbleiben wird. Der Rückstand wird sich grösstentheils in Wasser lösen [1]). Man übersättigt schwach mit NO^3H, erwärmt und fällt auch hier zunächst mit H^2S.

§. **496.** Der **Niederschlag von Schwefelblei** *muss schnell filtrirt werden,* da er sich an der Luft in schwefelsaures Blei verwandeln kann. Er ist in Ammoniak, kohlensaurem Ammoniak, Schwefelammonium und Schwefelalkalien unlöslich; auch von Salzsäure wird er wenig afficirt. Warme NO^3H löst zu salpetersaurem Blei auf, wobei aber ein Theil zu schwefelsaurem Blei oxydirt wird. Verdunstet man die Lösung vorsichtig bis zur Trockne, so bleibt beim Behandeln des Rückstandes mit Wasser, dem man 1—2 Tropfen Salpetersäure zugesetzt hat, der grösste Theil des schwefelsauren Salzes zurück und kann durch Decantiren abgetrennt werden. *Er muss in Schwefelwasserstoffwasser schwarz werden,* in Kali, sowie in saurem Ammoniumtartrat und in warmer Salzsäure sich lösen, durch eine Lösung von kohlensaurem und saurem kohlensauren Natron in kohlensaures Blei und durch eine Lösung von chromsaurem Kali in *gelbes (in Kalilauge lösliches) chromsaures Blei* umgewandelt werden. Sollte der erste durch H^2S erhaltene Niederschlag, wie das allerdings wohl meistens der Fall ist, noch organische Beimengungen enthalten, so rathe ich vor dem Abdampfen der Salpetersäure noch salpetersaures Ammoniak zuzusetzen und damit nach dem Verdunsten zur Trockne im Porzellantiegel zu glühen [2]). Der in diesem Falle bleibende Rückstand wird ebenfalls in Wasser mit Hülfe von möglichst geringer Quantität Salpetersäure gelöst. Lösungen, welche Chloride enthalten, geben mit den ersten Blasen von H^2S *rothen* oder *braunen* Niederschlag (Sulfochlorid), der aber, sowie genügende Mengen von Schwefelwasserstoff vorhanden sind, weiter zerlegt und in reines schwarzes Schwefelblei umgewandelt wird. Das Schwefelblei wird früher als das Sulfid des As und Sb gefällt; es kann indessen etwas Bleisalz unzersetzt bleiben (Rottwell a. a. O.). Ueber die Empfindlichkeit der Schwefelwasserstoffreaction sagt Pappenheim, dass man bei Verdünnungen 1:200000 in dünnen Schichten eine Bräunung schwer erkenne, leicht aber bei 1:100000, wenn man von oben auf eine ca. 11 Ctm. hohe und 14 Millim. dicke Flüssigkeitssäule blicke. Vergl. auch §. 499.

§. **497.** Eine Lösung von salpetersaurem Blei wird zu folgenden **Reactionen** angewendet:

1) Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze müssen einen weissen Niederschlag von schwefelsaurem Blei hervorbringen, dessen weitere Eigenschaften schon oben, so weit nöthig, besprochen sind.

---

[1]) Dies ist auch zu beachten für den Fall, dass man von vorne herein die Methode XI. (§. 418) zur Zerstörung der organischen Substanzen angewendet hatte.

[2]) Ist zu wenig salpetersaures Salz zugesetzt, so könnte etwas Blei verflüchtigt werden.

2) Salzsäure oder Chloride geben weissen Niederschlag, der in Ammoniak unlöslich ist (Unterschied von Ag) und von demselben auch nicht gefärbt wird (Unterschied von Quecksilberoxydul). Chlorblei mit Soda vor dem Löthrohre erhitzt (Reductionsflamme), liefert ein Bleikorn, welches, wiederum mit der Oxydationsflamme behandelt, gelbbraunen Beschlag auf der Kohle bildet. Auch die übrigen Verbindungen des Bleies geben diese Reactionen. Das Bleikorn lässt sich leicht zu dünnen Platten auswalzen.

3) Chromsaures Kali giebt gelben Niederschlag, der in Kalilauge löslich ist (§. 499).

4) Jodkalium giebt gelben Niederschlag, der in der Hitze löslich ist und beim Erkalten der Lösung in goldgelben blättrigen Krystallen niederfällt.

5) Gelbes Blutlaugensalz liefert weissen Niederschlag,

6) Cyankalium weissen Niederschlag, der bei Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich ist (Unterschied von Silber),

7) Ammoniak weissen Niederschlag, im Ueberschusse unlöslich,

8) Kohlensaure Alkalien weissen, im Ueberschusse von kaustischer Natronlauge löslichen Niederschlag,

9) Kali- und Natronlauge weissen Niederschlag von Oxydhydrat, der sich im Ueberschusse des Fällungsmittels, besonders in der Wärme, löst (Unterschied von Wismuth).

10) Zink und Magnesium scheiden aus der Lösung Blei ab, ohne dass eine flüchtige Verbindung entsteht. In dem Theile der Substanz, den man auf Arsen untersucht hat, kann man das reducirte Blei, wie beim Silber beschrieben, von überschüssigem Zink trennen und weiter untersuchen. Man muss aber sicher sein, dass das Zink frei von Blei war.

Als **Corpus delicti** kann man eine Probe des Chlorbleies (§. 419), ferner einen Theil des erhaltenen Schwefelbleies und endlich, wo möglich, ein Körnchen regulinischen Bleies vorstellen.

§. 498. Gusserow hat folgende **electrolytische Methode**[1]), um Blei aufzusuchen, empfohlen. Die mit chlorsaurem Kali und Salzsäure zerstörte Flüssigkeit wird filtrirt, in eine Flasche gebracht, deren Boden abgesprengt und die mit vegetabilischem Pergament straff bespannt worden. Die Flasche wird in eine Schale gehängt, in der sich soviel mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser befindet, dass die innere und äussere Flüssigkeit gleich hoch stehen. Durch den Kork der Flasche geht ein Platindraht, an dessen unterem Ende eine Platinplatte befestigt ist. Der Draht wird so gebogen und befestigt, dass die Platte unmittelbar über der Membram liegt. Dieser Draht dient als negative Electrode einer Grove'schen Batterie aus 4 Elementen. Als positive Electrode dient ebenfalls ein Platindraht, an dessen Ende sich eine gleich grosse Platinplatte befindet. Dieser ist so eingerichtet, dass die Platinplatte in der Flüssigkeit der Schale unmittelbar unter der Pergamentfläche so zu stehen kommt, dass beide Platinplatten nur durch das Pergament getrennt sind. Nachdem die Kette geschlossen, bleibt die Batterie 8—15 Stunden in Thätigkeit, bis sich das

---

[1]) Harn darf nach Lee K. Fränkel (Ch. Ctrbl. Jg. 1893, II. p. 294) nicht direct electrolysirt werden. Man fällt nach der Zerstörung mit H^2S, löst wieder und nimmt dann die Electrolyse vor.

Blei an der negativen Electrode als grauer bis schwarzer Belag niedergeschlagen. Um sicher zu sein, dass die Abscheidung vollständig erfolgte, wird die negative Electrode mehrmals durch eine neue ersetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Das abgeschiedene Blei wird in Salpetersäure gelöst und dann weiter constatirt.[1]) Mayençon und Bergeret, desgl. Parodi und Mascazzini, scheiden das Blei electrolytisch aus einer mit Kali oder Natron übersättigten Lösung ab, Erstere indem sie eine Combination von Aluminium und Platin in dieselbe bringen (siehe §. 473. 3). Mit Jodkalium befeuchtetes Papier wird durch den wie beim Quecksilber behandelten bleihaltigen Platindraht gelb, durch Schwefelwasserstoff dann schwarz. Grenze der Empfindlichkeit 1 : 150000.

§. 499. Soll **durch Bleiröhren geleitetes Wasser** auf seinen Bleigehalt untersucht werden, so nehme man 5—10 Liter desselben, verdunste in einer Porzellanschale im Wasser- oder Sandbade unter Zusatz von etwa 15—20 Tropfen Salpetersäure bis auf etwa 200 cc., bringe den Rest in ein kleines dünnes Porzellanschälchen. Enthält der nach dem Verdunsten bleibende feste Rückstand, wie das fast immer der Fall, organische Substanzen, so entfernt man diese, indem man mehrmals aufs Neue mit reiner concentrirter Salpetersäure befeuchtet und wieder verdunstet oder indem man, wenn die Flüssigkeit auf 200 cc. verdunstet ist, etwas salpetersaures Ammoniak zumengt, dann mit diesem austrocknet und den Rückstand erhitzt. Was auf die eine oder andere Weise als Rückstand erlangt wird, sind die im Wasser vorhanden gewesenen feuerbeständigen Bestandtheile, theilweise an Salpetersäure, Schwefelsäure etc. gebunden. Oft wird wenigstens ein Theil des Pb, oder auch das ganze Quantum desselben als Sufat vorliegen. Der Rückstand wird, soweit möglich, in 10—20 cc. Wasser mit Hülfe von 2—3 Tropfen NO^3H aufgenommen, wenn nöthig filtrirt, in dem Filtrate das Pb. durch H^2S gefällt und durch die oben angegebenen Reactionen des Bleies (von denen namentlich 1, 2, 3 und 4 beachtenswerth sind) als solches erkannt. Das abfiltrirte Bleisulfat kann man durch Glühen mit Soda etc. in metallisches Blei verwandeln und als Corpus delicti aufbewahren.

Sehr oft findet man, dass, wenn ein Wasser durch Bleiröhren gegangen oder namentlich, wenn es in Bleireservoirs aufbewahrt worden, dasselbe soviel Blei enthält, *dass es, ohne Weiteres, mit wenig Salpetersäure versetzt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt, einen schwarzbraunen Niederschlag giebt, oder doch wenigstens eine bräunliche Färbung zeigt. Ein solches Wasser sollte unbedingt nicht zu öconomischen Zwecken angewendet werden.*[2]) Liebermann bestimmt diesen Bleigehalt des Wassers colorimetrisch, indem er 200 cc. Wasser, 10 cc. Salzsäure (1 : 3) und 20 cc. gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser in einem Becherglase mischt und durch die Flüssigkeit auf eine darunter liegende weisse Unterlage blickt. In ein zweites gleich grosses Becherglas bringt er ebensoviel Wasser, Säure und Schwefelwasserstoffwasser und lässt dann aus einer Burette so lange Bleizuckerlösung von bekannter Concentration (1 Grm. Bleiacetat pro Liter Wasser = 0,5461 Grm. Blei) zufliessen, bis die gut durchgemischte Flüssigkeit den gleichen Farbenton mit der ersten zeigt. Man kann auch mit Kaliumbichromat direct prüfen und wird selbst bei $^1/_{3500000}$ in $^1/_2$ Lit. Wasser nach 15 Minuten Trübung erkennen.

---

[1]) Virchow's Archiv f. path. Anatomie, Bd. 21, p. 444. Ueber electrolytische Abscheidung des Bleies vergl. ferner Riche in den Annal. de Chim. et de Phys. 5. Ser., T. 18, p. 508 und Classen und Reis, Ber. d. d. chem. Ges., B. 14, p. 1622 (1882), Schucht in der Ztschr. für anal. Chem., B. 22, p. 487, Lehmann Ztschr. f. phys. Chem. B. 6 p. 1.

[2]) Vergl. auch Harvey in Analyst. Vol. 6, p. 141 und Bischof in der Ztschr. f. anal. Chem., B. 18, p. 73, Liebermann in der Pharm. Centralh. Jg. 1888, p. 10.

§. **500.** Ist die Frage zu entscheiden, *ob irdenes Geschirr* **Bleiglasur** *habe und deshalb als gesundheitsgefährlich gelten könne*, so verfährt man nach §. 490 Anm. 5. Oder man kann in das betreffende Geräth verdünnte Salpetersäure (etwa 1 : 25) füllen, die Säure etwa 12 Stunden in demselben verweilen lassen, schliesslich abgiessen und in einer Porzellanschale zur Trockne bringen. Der Rückstand wird später unter Zusatz von 2—3 Tropfen Salpetersäure in etwa 10—20 cc. Wasser gelöst, wenn nöthig, filtrirt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff und den übrigen Reagentien auf Blei geprüft.[1]) Mitunter kann man durch wiederholte Behandlung mit diesen Säuren den Theil des Bleies, welcher als nachtheilig anzusehen ist, aus der Glasur extrahiren.

§. **501.** Handelt es sich um die Frage, ob ein **Wein durch Bleizucker geschönt worden**, so kann man schon eine vorläufige Untersuchung mit Schwefelwasserstoff direct im Weine anstellen. Der eventuell fallende schwarze Niederschlag muss dann abfiltrirt und näher auf Blei untersucht werden. Bei Gegenwart ganz kleiner Mengen kann es empfehlenswerth sein, den Wein unter Zusatz von Salpetersäure (etwa 10 cc. auf 1 Liter Wein) und salpetersaurem Ammoniak (20—30 Gramm) zur Trockne zu bringen, den Rückstand im Porzellantiegel, wie oben beschrieben, zu erhitzen und das hier bleibende Residuum weiter auf Blei zu untersuchen. Zu bemerken ist, dass nach Storer in solchen weingeistigen Mischungen SO^4H^2 nicht immer das Blei fällt (saure Tartrate!).

§. **502.** Ist uns Blei entgegen getreten, so wird es in den meisten Fällen Schwierigkeiten haben, festszustellen, **in welcher Form** *es in das Object gelangte.* Nur dort, wo es uns noch gelingt z. B. regulinisches Blei oder Bleioxyd, Mennige, Bleiweiss mechanisch durch Abschlemmen abzuscheiden, oder wo die Säure oder der säureähnliche Körper der Verbindung (chromsaures Bleioxyd, Jodblei) selbst nicht zu den normalen Körperbestandtheilen zählt, würde einige Hoffnung sein, die Frage zu erledigen.

Eine weitere Schwierigkeit wird die Frage machen, ob, wo Blei gefunden, dieses in der Absicht angewendet worden, Vergiftung zu veranlassen, oder nicht; ob es *zufällig oder nicht zufällig* in das Object gelangte; vor allem die Frage, ob die gefundene Menge des Bleies im Stande war, schädliche Folgen zu bewirken oder nicht. Der erstere Theil der Frage wird oft vom Chemiker nicht gelöst werden können. Nur dann kann er wenigstens einen Beitrag zur Entscheidung liefern, falls es sich um die Frage handelt, ob das gefundene Blei aus bleihaltigen Geschirren stamme, oder ob es mit Wasser u. dgl. herbeigeführt wurde. Der letztere Theil der Frage wird insofern schon complicirter, als die Ansicht, *dass Blei ein normaler Bestandtheil des thierischen Körpers sei*, ausgesprochen wurde. Man muss allerdings zugestehen, dass der Bleigehalt, den man als normalen des menschlichen und thierischen Körpers ansehen kann, ein verschwindend geringer ist (Legrip meint 0,0054 pro Mille vom Gewichte der Leber und Milz, Oidtmann fand in 1000 Theilen der Leber eines 56jährigen Geisteskranken 0,001 Theile Bleioxyd und in der Milz 0,003 Theile), ferner dass überhaupt nur in einzelnen Organen (Leber, Milz, Lunge) ein solcher nachweisbar werden dürfte. Aber wenn hienach es auch scheinen könnte, dass mittelst einer quantitativen Bestimmung es leicht werden müsse, zu entscheiden, ob jenes normale (?) Quantum [2]) überschritten ist oder nicht, so

---

[1]) Ebermayer lässt in den Töpfen etc. 8—12 Stunden lang eine Mischung aus 1 Vol. käufl. Essig und 4 Vol. Wasser, der auf jeden Liter 50 Grm. Kochsalz zugesetzt worden, stehen und prüft später mit Schwefelammonium (Dingler's polyt. Journ., B. 223, p. 98. 1877). Siehe auch Gallus ib. B. 228, p. 341 u. 442.

[2]) Ich muss gestehen, dass mir die Annahme nicht genügend bewiesen zu sein scheint, stehe in dieser Annahme aber im Widerspruche zu Millon

wird doch diese Mengenbestimmung allein ganz ungenügend bleiben, so lange wir nicht zugleich wissen, welches die Form war, in der das überschüssig vorhandene Blei in den Organismus gelangte, oder wenn nicht der Sectionsbefund so deutlich ausgesprochene Facta liefert, dass schon aus ihnen auf eine Vergiftung geschlossen werden darf.

§. 503. In **exhumirten Leichen** wird sich Blei noch längere Zeit nach dem Tode nachweisen lassen, nur ist auch bei Untersuchung solcher die Frage ins Auge zu fassen, ob es nicht später zufällig in die Ueberreste gelangt sei (etwa von bleihaltigen Zierrathen), ob es nicht als Schrotkugeln mit genossenem Wild in den Körper gekommen war. Auch bedient sich das Volk mitunter bei anhaltender Verstopfung der Schrotkörner in ähnlicher Weise, wie man sonst wohl Quecksilber anwendet. Allerdings sollten bei der physikalischen Untersuchung des Objectes derartige Dinge wie Schrotkörner, Münzen etc. bemerkt werden.

§. 504. Von den **Eigenschaften** *des Bleies und seiner wichtigeren Verbindungen* ist noch folgendes zu berichten:

Metallisches Blei schmilzt bei 322° (nach Dalton und Crighton, 326° nach Riemsdyk). Specifisches Gewicht = 11,37. An feuchter Luft oxydirt es sich oberflächlich zu Suboxyd, in höherer Temperatur ist es flüchtig und verbrennt zu Bleioxyd (Bleirauch der Hütten, in dem aber meistens noch beträchtliche Mengen nicht oxydirten Bleies vorkommen. Gerade diese Form ist höchst gesundheitsgefährlich). Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure wirken wenig, concentrirte Schwefelsäure löst etwas Bleioxyd, welches beim Verdünnen mit Wasser oder Alkohol zum grossen Theile wieder heraus fällt. Mässig verdünnte Salpetersäure löst leicht zu salpetersaurem Bleioxyd, welches aber in concentrirter Salpetersäure schwer löslich ist. Essigsäure, Citronensäure, Milchsäure lösen bei Gegenwart von atmosphärischer Luft beträchtliche Mengen von Blei auf.

Bleioxyd findet sich im Handel blättrig krystallinisch aber auch amorph. Bei höherer Temperatur ist es weniger flüchtig als Blei selbst, weshalb man in der gerichtlich chemischen Analyse beim Erhitzen bleihaltiger Gemenge dafür Sorge tragen muss, dass das Blei oxydirt bleibt. In Wasser ist es etwas löslich und ertheilt demselben alkalische Reaction. Das trockne Bleioxyd nimmt aus der Luft Kohlensäure auf. Salpetersäure löst leicht, ebenso Essigsäure und andere organische Säuren. Kali und Natronlauge, auch Kalkwasser lösen Bleioxyd; ebenso fette Oele.

Von den Salzen des Bleioxydes sind das *schwefelsaure* (Nebenprodukt bei der Bereitung von essigsaurer Thonerde in den Färbereien), *kohlensaure*, das *phosphorsaure*, *chromsaure*, auch *Chlorblei* schwer löslich, das *essigsaure*, das *basisch-essigsaure*, *salpetersaure* leicht löslich. Das *phosphorsaure Salz* schmilzt vor dem Löthrohre und erstarrt später krystallinisch. Das *neutrale chromsaure Blei* ist durch seine schön gelbe Farbe auffallend (Chromgelb etc.). Die *basischen Verbindungen der Chromsäure mit dem Blei* sind theilweise orange, theilweise roth (Chromorange, Chromroth, vergl. Chrom).

Das *basisch kohlensaure Blei* (Bleiweiss) ist durch seine hellweisse Farbe ausgezeichnet, sowie durch das starke Deckvermögen, welches seine Anwendung zu Oelfarben veranlasst. Es muss beim Glühen seine Kohlensäure abgeben, sich in Salpetersäure lösen, von Schwefelwasserstoff geschwärzt werden (Unterschied von Zinkweiss).

Essigsaures Blei krystallisirt wasserhaltig, in monoklin. Krystallen.

---

und Ulex (a. a. O.). Letzterer hat Blei in ziemlich vielen Thieren nachgewiesen, aber niemals dessen Menge ermittelt. Diese Versuche haben auch anderweitig Zweifel erregt. (Vergl. Melsens in den Annal. de chim. et de phys. T. 23, p. 358.)

Es verwittert an der Luft, entlässt dabei einen Theil seiner Säure. Das reine Salz löst sich in 8 Theilen kalten und $1\frac{1}{2}$ Theilen kochenden Wassers; auch in Weingeist ist es löslich.

Mennige ist leicht erkennbar durch ihre rothe Farbe, in Wasser fast unlöslich. Mit Salpetersäure wird sie in sich lösendes Bleioxyd und ungelöst bleibendes braunes Bleisuperoxyd gespalten. Concentrirte Essigsäure löst völlig.

Bleisuperoxyd hat wohl nur insofern Anspruch darauf, hier erwähnt zu werden, als dasselbe jetzt vielfach bei der Fabrikation von Phosphor-Zündhölzchen gebraucht wird. Oft kommt es in Gemengen mit salpetersaurem Blei in den Handel.

Es ist braun, in Wasser fast unlöslich, scheint aber, angefeuchtet, allmählig an der Luft zersetzt zu werden. Beim Glühen giebt es Bleioxyd, sehr viele oxydirbare Körper (organische Stoffe, schweflige Säure etc.) oxydirt es, Jodkaliumkleister färbt es blau. In einzelnen Säuren (Essigsäure) löst es sich unverändert, in anderen unter Abgabe von Sauerstoff. Mit Salzsäure giebt es Chlorblei unter gleichzeitiger Entwickelung von Chlor.

§. 505. **Quantitative Bestimmung.** Für den uns vorliegenden Zweck erscheint es genügend, das Blei als Schwefelblei zu fällen (schnell filtriren). Die Fällung ist nur dann vollkommen, wenn nach dem Filtriren des Schwefelbleies das Filtrat, mit Schwefelwasserstoffwasser verdünnt, keinen schwarzen Niederschlag mehr giebt. Gegenwart von viel überschüssiger Salpetersäure ist wegen des sich bildenden freien Schwefels unangenehm. Von diesem kann es nach Löwe [1]) nicht mittelst schwefligsauren Natrons befreit werden. Beim Trocknen des Schwefelbleies wird leicht ein Theil zu schwefelsaurem Blei oxydirt. [2]) 100 Theile Schwefelblei enthalten 86,61 Theile Pb. Am besten ist es, auf trockenem Wege den überschüssigen Schwefel zu entfernen, indem man das Schwefelblei in einem Porzellantiegel zum Rothglühen erhitzt und einen Strom trockenen Wasserstoffgases in den Tiegel leitet (vergl. hierüber Rodwell a. a. O.). Endlich könnte man das Schwefelblei auch mittelst rauchender Salpetersäure zu salpetersaurem Bleioxyd oxydiren, das letztere im Porzellantiegel zur Trockne verdunsten, mit Schwefelsäure anfangs gelinde erhitzen, später die Hitze so hoch treiben, dass alle überschüssige Schwefelsäure entweicht und dann endlich das Bleisulfat wägen. 100 Theile enthalten 68,319 Theile Pb. [3])

Kupfer.

§. 506. Wegen der vielfältigen **Anwendung von Kupfer und seinen Präparaten** zu den mannigfachsten Zwecken und wegen Bekanntschaft des Publikums mit den giftigen Eigenschaften derselben gehören Kupfervergiftungen, sowohl absichtliche wie zufällige, nicht zu den Seltenheiten. Besonders die häufige Anwendung von Geräthen aus Kupfer oder dessen Legirungen mit Silber, Zink, Zinn etc. bei Bereitung von Nahrungs- und Genussmitteln, die Geneigtheit des Metalles, in chemische Verbindungen einzugehen; die Fähigkeit des thierischen Körpers, gewisse Mengen von Kupfer in sich aufzunehmen, ja, die Verbreitung, die Kupferverbindungen als scheinbar

---

[1]) A. a. O.

[2]) Vergl. Rodwell im Journ. of the Chem. Soc. Ser. 2 V. 1, p. 42.

[3]) Ueber die Löslichkeitsverhältnisse desselben vide Rodwell (Journal of the Chem., Soc. v. 15, p. 59) und Stammer (in Dingler's polyt. Journal, Bd. 165, p. 209), beide im Auszuge mitgetheilt in Fresenius' Zeitschr. f. anal. Chem. Jahrg. 1, p. 481.

normale Bestandtheile des thierischen und pflanzlichen Körpers besitzen, tragen dazu bei, die Frage, ob irgendwo eine Vergiftung mit Kupferverbindungen geschehen oder beabsichtigt sei, zu einer ziemlich complicirten zu machen. Auch nehmen einzelne in der Technik gebräuchliche Legirungen die Aufmerksamkeit des Gerichtschemikers in Anspruch, da das Kupfer in ihnen noch grössere Neigung zu chemischer Vereinigung besitzt als gewöhnlich.

§. **507.** Unter den **Verbindungen**, die in der Technik oder Medicin gebraucht werden und mit denen vorzugsweise leicht eine Vergiftung geschehen könnte, sind folgende zu nennen: *Kupferoxyd* (Abfall der Kupferschmieden — Hammerschlag); einzelne seiner *Hydrate* und Gemenge derselben mit basischen Salzen, die, wie z. B. das *Bremerblau*, als Malerfarbe benutzt werden; *Kupferoxydul* als Malerfarbe und zum Färben von Glas und Porzellan gebraucht; das *basische Chlorid des Kupfers*, Braunschweiger Grün, ebenfalls als Malerfarbe angewendet; *schwefelsaures Kupfer*, häufig zur Darstellung anderer Kupferpräparate, in der Färberei [1]) und in der Medicin verwendet (das bei Weitem am häufigsten in verbrecherischer Absicht missbrauchte Kupfersalz — von Bäckern dem Weizenbrode zugesetzt, um demselben ein besseres Aussehen zu ertheilen). Weizen, vor der Aussaat mit Kupfervitriol benetzt! Kupfervitriol als Mittel gegen Pilzkrankheiten der Kartoffeln, des Weinstocks etc.! — Eisenbahnschwellen, die mit Kupfer- oder Zinkvitriol imprägnirt waren, als Brennholz! — Cuprum sulfuricum ammoniatum. Das *basischkohlensaure Kupfer* ist als eine mitunter als Farbe benutzte Substanz beachtenswerth, dann aber besonders deshalb, weil sich diese Verbindung häufig auf Kupfergeräthen bildet, wo diese der Luft und zugleich der Feuchtigkeit zugänglich sind. Das *neutrale essigsaure Kupfer* wird sowohl in der Medicin, wie namentlich in der Färberei angewendet; das *basisch essigsaure Kupfer* als Malerfarbe, auch zur Darstellung einzelner zusammengesetzter Medicamente gebraucht (Ceratum viride, Oxymel Aeruginis, Aqua coerulea). (Lapis divinus etc.) Die unter dem Namen des *Schweinfurter Grüns*, des *Neuwieder*, des *Scheele'schen Grüns* bekannten Präparate sind schon bei Gelegenheit des Arsens besprochen. — (Briefoblaten, Confect, Liqueure z. B. Absynth, mit kupferhaltigen Farben gefärbt!)

Besondere Aufmerksamkeit verlangt das *metallische Kupfer* selbst, da dasselbe der Leichtigkeit seiner Bearbeitung, seiner Dauerhaftigkeit und anderer Eigenschaften halber sich ganz besonders gut zur Herstellung der verschiedenartigsten Geräthe für öconomische Zwecke eignet. Dass derartige Geräthe missbraucht werden, ist ausser jedem Zweifel. Eine Zusammenstellung solcher Fälle, in denen durch kupferne Geräthe Vergiftungen veranlasst wurden, gab schon Chevalier. Wenn wir vorhin erwähnten,

---

[1]) Anwendung zur Tinte. D. Ges. vom 5. Juli 1887 rechnet Kupferfarben zu den gesundheitsschädlichen, gestattet aber Verwendung von Kupferlegirungen als Metallfarben für Umhüllungen und Schutzbedeckungen von Gefässen zur Aufbewahrung von Nahrungsmitteln etc. und in cosmetischen Mitteln.

dass metallisches Kupfer bei Gegenwart von Luft und Feuchtigkeit sich auf seiner Oberfläche leicht mit einer Schicht basischen Carbonates überkleide, so ist ferner daran zu erinnern, dass eine noch bei Weitem grössere Neigung vorhanden ist, mit anderen organischen und unorganischen Säuren, wenn diese selbst sehr verdünnt sind, sich zu Salzen zu vereinigen, *sobald zu gleicher Zeit atmosphärischer Sauerstoff zugegen ist.*

Schnell sehen wir verdünnten Essig [1]) sich durch gelöstes essigsaures Kupfer grün färben, wenn er in einem kupfernen Geschirre aufbewahrt wird? Gewöhnlich ist man der Ansicht, dass man ohne Schaden Flüssigkeiten mit verdünnten Säuren in kupfernen Gefässen aufkochen kann, dass nur bei oder nach dem Erkalten sich die chemische Wirkung der Säure auf das Kupfer einstelle. Indessen ist hier doch zu bedenken, dass, da beim Kochen die Einwirkung der Luft nur bis zu einer gewissen Grenze durch die sich bildenden Dämpfe verringert wird, nicht behauptet werden darf, dass absolut kein Kupfer in Lösung gelange. Beim Kochen von Gemüse, beim Einmachen von Früchten, bei Bereitung der essighaltigen Flüssigkeiten, mit denen einzelne Vegetabilien conservirt werden sollen (Gurken, Kapern etc.), nimmt man mit Vorliebe kupferne Geräthe, damit die Präparate eine schöne Farbe behalten. Gerade aber der Umstand, dass dies möglich, kann nur durch die Annahme, dass Spuren von Kupfer in Lösung gelangen, die nun selbst wieder in eigenthümlicher Weise auf den Farbstoff des Vegetabils wirken [2]), erklärt werden. An den Unfug, dass Victualien-Händler absichtlich Kupfersalze in saure, für die oben erwähnten Zwecke bestimmte Flüssigkeiten bringen, um ihren Fabrikaten gutes Ansehen zu ertheilen, sei ebenfalls erinnert [3]).

Auch in Flüssigkeiten, die freies Ammoniak oder einzelne Salze des Ammoniaks enthalten, gehen allmählig nachweisbare Mengen von Kupfer in Lösung. Dies und die Löslichkeit des Cu in Alkalichloriden dürfte die Ursache sein, weshalb man *Wasser*, welches durch Kupferröhren geleitet war, kupferhaltig fand [4]).

Ebenso findet eine Einwirkung auf Kupfer statt, wenn *fette Oele oder geschmolzene Fette* mit demselben in Berührung kommen. Man erkennt dies schon an der grünen Färbung, die ein Fett unter derartigen Umständen annimmt [5]).

---

[1]) Oft treffen wir in käuflichem Essig Spuren von Kupfer.

[2]) Tschirsch „Das Kupfer" Stuttgart 1893 hat diese Chlorophyll-Verbind. eingehend studiert. Dieselbe ist in Alkohol lösl., durch ein charact. Spectr. ausgezeichnet; sie giebt nach dem Einäschern React. des Cu.

[3]) Eine Commission des Pariser Gesundheitsrathes (Ref. Brouardel et Galipe) hat sich dahin ausgesprochen (1880), dass in 100 Grm. Conservengemüse bis zu 4 Milligr. Kupfer geduldet werden können. Cronquist hat mitunter bis zu 0,02 % gefunden, ebenso Charles, Holdermann in Gurken 0,045 % CuO. Im *Safte der mit Zucker eingekochten Früchte* fand Mayrhofer pro Kilo 5—9 Milligr. Cu, in grünen Conserven 26—36 Milligr. (aber auch mehr). Er glaubt, dass 20—24 Milligr. Cu pro Kilo Conserve gestattet werden können, die zu schön grüner Färbung genügen. Vergl. V. Bayr. Chem. Jg. 1891. Eine sehr vollständige Zusammenstellung der sehr umfangreichen Literat. dieses Gegenstandes giebt die oben citirte Arbeit von Tschirsch, auf welche ich Alle, welche hiemit zu thun haben, verweise.

[4]) Vergl. Reichardt im Arch. f. Pharm., Bd. 2 (3 R.), p. 513 (1872).

[5]) Bei den Arbeitern der Kupferwerkstätten an den Kopfhaaren grünliche Färbung — kupferhaltiger Staub ist durch Fett zu einer intensiv grün gefärbten Verbindung umgewandelt. Eine Vergiftung durch kupferhaltiges Schmalz hat van der Weide beschrieben. (Amerik. Journ. of Pharm., Jg. 1869, March.) Im gefälschten Olivenöl erkennt man das ab-

Selbst der sonst so indifferente *Alkohol* nimmt bei Berührung mit Kupfer und atmosphärischer Luft nachweisbare Mengen von Kupfer auf (allerdings wohl nur dadurch, dass er selbst zunächst zu Essigsäure oxydirt wird und diese weiter auf das Kupfer wirkt). Letztere Erfahrung ist bei Ueberwachung der Branntweinfabriken zu berücksichtigen. Die Vorrichtungen zur Condensation des Weingeistes müssen gut verzinnt werden[1]). Besonders ist dies nothwendig in den Apparaten, die zur Destillation von Liqueuren bestimmt sind, weil hier oft mit dem Weingeist schon fertige flüchtige organische Säuren mit in das Destillat geführt werden sollen. Wenn ein Fall mitgetheilt wurde, bei dem ein in kupfernen, nicht verzinnten Geräthen destillirtes Kirschwasser heftige Erkrankungen hervorrief, so glaube ich diese Wirkung z. Th. darauf schieben zu müssen, dass Mengen von Kupfer (die nachgewiesen wurden) in das Destillat gelangten, weil sie *mit der Blausäure des Kirschwassers sich zu Cyankupfer verbinden konnten.* Ausserdem scheint Kupfer mit Branntwein leicht resorbirt zu werden.

Man wird behaupten, dass diese Bemerkungen mehr von theoretischer als praktischer Bedeutung wären, dass in den meisten Fällen nur so minutiöse Mengen von Metall in Lösung gelangen, dass diese unmöglich schädliche Wirkung ausüben können. Dagegen ist aber einzuwenden, dass, wenn letzteres auch für gewöhnlich zutreffen mag, dennoch Verwickelungen eintreten, unter denen die Menge des aufgenommenen Stoffes grösser, die Verbindungsform, in der er gelöst wird, energischer wirkend gefunden werden. Sollten aber selbst niemals so grosse Mengen Kupfer unter den vorgeführten Umständen gelöst werden können, dass sie schädliche Folgen veranlassen müssen, so mag eine Besprechung jener Möglichkeiten als Beispiele dafür dienen, wie kleine Mengen Kupfer, die man etwa bei einer Untersuchung gefunden hat, in das Untersuchungsobject, *ohne* dass die Absicht eines Verbrechens vorlag, gelangen konnten.

§. **508. Resorption.** Die vorher genannten Kupferpräparate sind theilweise schon als solche löslich (Kupfervitriol, neutrales essigsaures Kupfer etc.), die übrigen gehen mit den Flüssigkeiten, denen sie im thierischen Körper begegnen, wenigstens theilweise, in Lösung. Dass reines metallisches Kupfer, namentlich feinvertheiltes, im Darm, in kleinen Mengen gelöst wird, kann wohl nicht geleugnet werden [3]). Kupferne Gegenstände, wenn sie zufällig verschluckt worden, zeigen sich auf ihrer Oberfläche afficirt. Meistens wird das Kupfer mit einer Hülle von Schwefelkupfer umgeben, die, wenn auch nicht ganz indifferent, so doch wenig löslich ist. Ueble Folgen will man beobachtet haben, wo an künstlichen Gebissen Einfassungen von Kupfer angebracht waren [4]), Eine besondere Verwandtschaft

---

sichtlich zugesetzte Kupfer nach Cailletet durch äth. Lösung von Pyrogallol, die Braunfärbung bewirkt.

[1]) Schlechte Verzinnung schadet mehr als sie nützt, weil die nicht mit Zinn überzogenen Stellen nur um so mehr chemisch angegriffen werden. Ueber kupferhaltigen *Branntwein* ist auch nachzulesen im Arch. f. Pharm. Jg. 1881, Bd. 19, p. 161.

[2]) Vergl. Apotheker. Jahrg. 5, No. 22.

[3]) Toussaint (Caspar's Vierteljahrschr. f. gerichtl. Medicin, Bd. 12, p. 228), behauptet das Gegentheil.

[4]) Manche Toxicologen leugnen eine *chronische* Kupfervergiftung. Lehmann z. B. sprach sich auf dem Congress für Hygiene in London 1891 dahin aus, dass selbst manche für acut gehaltene Verg. fälschlich für Kupfer-

zum Chlor, wie sie beim Quecksilberoxydul und beim Silber und Blei existirt, ist allerdings (wenn auch in geringerem Grade) beim Kupferoxydul vorhanden, doch sind die Verbindungen desselben sehr unbeständig und zur Oxydation geneigt. Die Kupferoxydverbindungen sind weniger als die des Silberoxydes und der Quecksilberoxyde zur Reduction disponirt.

Kupfersalze haben grosse Neigung, Albuminate zu bilden. Eiweiss wird durch Kupferoxydsalze coagulirt, thierische Gewebe gehen theilweise mit denselben in einen mehr verdichteten Zustand über. Im Verlaufe des Darmtractus werden die im Speisebrei entstehenden Albuminatverbindungen, wie Bielicki nachgewiesen hat, allmählig zersetzt, das Eiweiss resorbirt. Ob die Resorption des Kupfers, seine Aufnahme in's Blut ebenfalls in Form einer Albuminat- und Peptonverbindung geschehe, ist mit Sicherheit nicht festgestellt. Sicher ist, dass es überhaupt in's Blut gelangt und dass es aus diesem wiederum theilweise in der Leber abgeschieden wird [1]). Der Gehalt der Leber und die Drüsen der Darmschleimhaut, Speicheldrüsen und Niere an Kupfer zeigt sich bei Vergiftung mit diesem Metalle grösser, als ihrem Gehalte an Blut correspondirt, und, wie Rabuteau zeigte, wird Kupfer sehr lange in der Leber zurückgehalten. Die Ausscheidung des Kupfers erfolgt, wie es scheint, grösstentheils durch die Galle und Milz. Dass das Kupfer im untern Theile des Darmes in Schwefelmetall übergehe und als solches mit den Faeces entleert wird, wird von Husemann und Anderen behauptet. Nur ein kleiner Theil wird mit dem Harne und, nach Clapton, mit dem Schweisse, (Dumoulin-Haut) aus dem Körper entfernt. In der Milch mit $CuSO^4$ behandelter Kühe fand Mach pro Lit. 0,000027 Cu. Mikrochemisch konnte Klemptner das Cu in Körpergeweben nicht nachweisen. In den Blutkörperchen ist Kupfer gebunden, nicht aber im Serum (Klemptner).

§. **509. Acute Vergiftungen** durch Kupfer mit tödtlichem Ausgange sind selten, weil meistens sehr schnell der grössere Theil des Giftes wieder durch Erbrechen fortgeschafft wird; man hat dabei gastrische Erscheinungen, Koliken, Diarrhoe etc., Ecchymosen und hämorrhagische Schwellung im Dickdarm wahrgenommen. Alle Theile des Darmes werden afficirt gefunden bis zur Ulceration. Parenchymatöse Nephritis, icterische Färbung der Haut und des Harnes. Auch bei längerer Zufuhr kleiner Mengen von Kupferverbindungen fand sich die Magen- und Darmschleimhaut mitunter

---

vergift. durch Speisen erklärt, in der That aber durch Ptomatine oder Toxalbumine bedingt seien. Erst wenn wenigstens 200 Milligr. von einem Erwachsenen resorbirt worden, könne Vergiftung mit Cu angenommen werden.

[1]) Ueber Wirkungen des Kupfers und seiner Verbindungen siehe Burg und Ducom im Journ. de Pharm. et de Chim. 4 Sér. T. 25, p. 546 (1877). Klemptner „Zur Wirk. des Kupfers". Diss. Dorpat 1893.

afficirt. Diese Veränderungen verschwanden aber meistens bald wieder, sobald in der Zufuhr eine Unterbrechung eintrat[1]).

§. **510. Nachweis.** Die Zerstörungsmethode mit chlorsaurem Kali und Salzsäure liefert das Kupfer als Chlorid in Lösung. Die wässrige Lösung dunstet beim Kochen kein Kupfersalz ab. Soll sie mit H^2S untersucht werden, so darf nur wenig freie Säure vorhanden sein.

§. **511. Fällung mit Schwefelwasserstoff** liefert in diesem Falle *schwarzes* Schwefelkupfer. Das Filtrat muss mit frisch bereitetem Schwefelwasserstoffwasser ungefärbt bleiben. CuS wird früher als As^2S^3 und Sb^2S^3 gefällt.

Der Niederschlag von Schwefelkupfer ist geneigt, sich an der Luft zu oxydiren und wieder in Lösung zu gehen (schnell, bei Abschluss von Luft filtriren, mit ausgekochtem Wasser auswaschen). In Ammoniak ist Schwefelkupfer bei Luftabschluss kaum löslich, in Schwefelammonium etwas[2]), wenn es frisch gefällt und noch feucht ist. Cyankaliumlösung löst. Sehr leicht löst es sich in Salpetersäure zu salpetersaurem Kupfer.

§. **512.** Die Lösung des Nitrates ist blaugrün; dieselbe wird im Wasserbade zur Trockne gebracht, anhängende organische Substanz durch wiederholtes Eindampfen mit rauchender Salpetersäure oder durch Erhitzen mit salpetersaurem Ammoniak beseitigt. Der Rückstand wird dann in Wasser gelöst und Cu kann nun an folgenden **Reactionen** erkannt werden:

1) Aetzammoniakflüssigkeit bringt einen bläulichen Niederschlag hervor, der bei Ueberschuss des Fällungsmittels sich leicht lösen muss zu tieflasurblauer Lösung[3]) (Empfindlichkeitsgrenze 1:20000).

2) Gelbes Blutlaugensalz verursacht in der mit wenig Salzsäure versetzten Flüssigkeit einen braunrothen Niederschlag, Bei sehr verdünnten Flüssigkeiten entsteht nur eine röthliche Färbung (bis 1:200000). Der Niederschlag ist in Ammoniak löslich und scheidet sich beim Verdunsten der Ammoniaklösung ab.

3) Verdünnte Blausäure und etwas Guajactinctur lassen in der sehr verdünnten Lösung (1:500000) noch blaue Färbung eintreten, Chloroform löst das blaue Zersetzungsproduct.

4) Metallisches Eisen oder Zink fällt Kupfer. In verdünnten Lösungen überzieht sich ein blankes Eisenstück (Messerklinge) mit einer rothen Schicht von Kupfer. Husemann giebt an, dass auch bei Verdünnungen von 1:15000 der Niederschlag erfolgt. Eine Bemerkung Roussin's gegen diese Reaction ist nachzulesen in Tardieu's „Etude méd. lég. et clinique sur l'empoisonnement".

In einem Platingefässe scheidet Cu-Lösung, wenn man einen

---

[1]) Kupferacetatvergiftung v. Köck im N. Repert. f. Pharm., Bd. 22, p. 401 (1873).

[2]) Vergl. Bloxam im „Apotheker". Jahrg. 5, p. 262.

[3]) Spectralanalyt. Nachw. von Kupfer in Lebensmitteln siehe Wolff in der Ztschr. f. anal. Chem. Jg. 18, p. 41. Siehe auch Tschirsch a. a. O.

Zinkstab eintaucht, Kupfer auf dem Platin ab. (Nach Husemann noch 0,00024 Grm., in einigen Tropfen Wasser gelöst.) Sehr vollständig kann man das Kupfer namentlich aus der mit chlorsaurem Kali und Salzsäure erhaltenen Flüssigkeit abscheiden, wenn man diese (nicht zu sauer) in einen Platintiegel bringt, den man zum negativen Pol einer Bunsen'schen Batterie von 1—2 Plattenpaaren macht und in den man einen starken Platindraht bis zur Mitte der Flüssigkeit eingetaucht, welchen man als positive Electrode dienen lässt. Man lässt den Strom etwa 3 Stunden wirken [1]). Bei Untersuchung von Secreten oder (mit Salpetersäure bereiteten) Auszügen von Körpertheilen verwenden Mayençon und Bergeret das in §. 473. 3 beschriebene electrolytische Verfahren. Der mit Chlor behandelte Platindraht wird auf mit Kaliumeisencyanürlösung befeuchtetes Papier gebracht, worauf ein brauner Strich entstehen muss.

5) Kali- und Natronlauge bringen in verdünnten kalten Lösungen grünliche oder blaue Niederschläge hervor, die sich beim Erhitzen (in der Flüssigkeit) schwarz färben. Kocht man ein Gemisch von Kupfersalz, Kalihydrat und Traubenzucker (derselbe verhindert wie auch Weinsäure die Fällung des Oxydhydrates), so entsteht ein gelber Niederschlag von Oxydulhydrat, der bei längerem Kochen zu rothem wasserfreien Oxydul wird.

6) Kohlensaures Kali, Natron und kohlensaurer Baryt bringen blaugrüne Niederschläge hervor, die beim Erhitzen ebenfalls schwarz werden.

7) Kohlensaures Ammoniak wirkt wie Aetzammoniak, nur dass die Lösung im Ueberschusse des Reagens nicht so tief blau gefärbt ist.

8) Jodkalium und Rhodankalium fällen weisse Niederschläge, resp. von Kupferjodür und Kupferrhodanür. Bei Anwendung des ersteren Reagens wird die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit braun von ausgeschiedenem Jod (durch Stärkekleister blau — noch bei 1 : 500000 erkennbar). 1 Tropf. conc. HBr zu ebensoviel Cu Lösung gebracht, macht purpurroth bis blassviolett (Sabatier), erkennbar bei 0,1 Milligr. im Lit.

9) Xanthogensaures Kali giebt gelben Niederschlag (bei 1 : 300000).

10) Pyrogallol in kalt gesättigter Lösung von Natriumsulfid färbt blutroth. (Nach Aliamet bei 0,00000033 Kupfersulfat = 0,000000135 Cu in 1 cc).

11) Der Weingeist- oder Gasflamme ertheilten Kupfersalze namentlich $CuCl^2$ blaue oder grüne Färbungen, die, im Spectralapparate gesehen, sich durch einzelne Linien besonders auszeichnen [2]).

---

[1]) Fresenius' Zeitschr. f. anal. Chemie, Jahrg. 3, p. 334. Electrolytisch schieden Guyon und Bolle noch bei 1 : 1000000, Frühauf und Ursic bei 0,000002 im Lit. ab.

[2]) Vergl. hierüber Simber's Mittheilungen in Poggendorff's Annal. d. Phys., Bd. 115, p. 242 und Vogel „Spectralanalyse", Bd. 1, p. 232.

12) Glasflüssen ertheilen Kupferoxydsalze blaugrüne Färbung, die Gläser färben sich, der Reductionsflamme ausgesetzt, roth.

§. **513. Aufsuchen des Cu in der Asche von Nahrungsmitteln etc.** Werden kupferhaltige organische Gemenge verbrannt, so lässt sich aus der Asche mittelst kochender Salpetersäure Kupfer ausziehen, indessen können Spuren von Kupfer, z. B. in Form von Chlorid verflüchtigt werden. Auch ein Verpuffen solcher Gemenge lässt sich schwer so bewerkstelligen, dass nicht kleine Spuren von Kupfer dabei verloren gingen. Trotzdem wird, da bei der Zerstörung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure unzersetzt bleibende organische Substanz einer Fällung des Schwefelkupfers entgegenwirken könnte[1]), sich das Verpuffen mit salpetersaurem Salze für manche Fälle als vortheilhaft empfehlen. Das Kupfer wird bei dieser Gelegenheit, je nach der Menge des angewendeten salpetersauren Salzes und je nach der Temperatur, die man eingehalten hat, als Kupferoxyd oder als salpetersaures Kupfer (in Doppelverbindung mit unzersetztem salpetersauren Salz) zurückbleiben. Ersteres ist unlöslich, schwarz, letzteres löslich. Soll der Rückstand der Verpuffung weiter untersucht werden, so ist es gut, vorher die Salpeter- und salpetrige Säure fortzuschaffen.

Namentlich empfehle ich den Weg durch Verpuffung dort einzuschlagen, wo man mit Zucker eingekochte Früchte, Confituren u. dergl. auf Kupfer prüfen soll. (Conf. §. 418.)

§. 514. Auch um **Brod auf Kupfervitriol** zu untersuchen, empfehle ich diese Methode. Um schnell darüber orientirt zu sein, ob Kupfervitriolgehalt zu erwarten, hat Hadow ein Verfahren in Vorschlag gebracht[2]). Schmidt empfiehlt das Brod mit einem spirituösen Auszug aus Guajacholz und etwas Ol. Spicae zusammenzubringen. Kupfer wird durch Blaufärbung erkannt.

In manchen Fällen lässt sich in **Nahrungsmitteln, Medicamenten** (Pflanzenauszügen etc.), die man schnell auf Cu untersuchen will, dieses dadurch auffinden, dass man die Substanz mit essigsäurehaltigem Wasser auflöst oder extrahirt (ansäuert) und dann eine halbe bis mehrere Stunden einen blanken Eisen- oder Zinkstab hineinstellt, der sich dann überkupfert zeigt. Nach Hager[3]) ist der Versuch so anzustellen, dass man in die Flüssigkeit einen Platindraht setzt, den man an einem Ende wie eine Spiralfeder umgebogen und durch dessen Windungen man ein Stück Eisen-

---

[1]) Vergl. Bechamp im Annal. d'Hyg. et de Méd. légale. Jan. 1860. Nach ihm soll die Fällung durch H^2S vollständiger sein, wenn man vorher mit Ammoniak übersättigt. Selbstverständlich geht unter diesen Umständen auch alles Fe in den Niederschlag. Es muss derselbe wieder gelöst und das Cu für sich aus der sauren Lösung gefällt werden. Uebrigens hatte Bechamp die organische Substanz mit einem Gemische rauchender Salzsäure (3 Theile) und Salpetersäure (1 Theil) zerstört. Ein Auszug seiner Arbeit befindet sich in Fresenius' Zeitschr. f. anal. Chemie. Jg. 1, p. 119. Siehe ferner Lehmann a. a. O.

[2]) Chem. News. 1862, No. 146. Im Auszuge in Fresenius' Zeitschr. f. anal. Chemie, Jahrg. 2, p. 97, Schweiz. Wochenschr. f. Pharm., Jg. 1886, No. 43. Ueber die Frage, ob solche Zusätze geduldet werden können, siehe Jahresb. f. Pharm. und Toxicol., Jg. 1877, p. 531. Jg. 1878, p. 582 und die in Anm.[1]) zu §. 507 citirten Arbeiten.

[3]) Pharm. Centralhalle, Jahrg. 1863, No. 35.

draht gesteckt hat. Das Cu schlägt sich unter diesen Umständen auf dem Platin nieder. Der Platindraht kann mit Wasser abgespritzt, dann mit etwas Salpetersäure erwärmt, das in letzterer sich lösende Kupfer mit Ammoniak etc. nachgewiesen werden. Cresti combinirt Zink- und Platindraht, bringt den mit Wasser abgewaschenen Platindraht einen Augenblick in ein Gemenge von Brom- und Bromwasserstoffdampf, wobei er violett werden soll (ein Milliontel Kupfer). Vergl. §. 512, 4.

§. 515. Um kupferhaltigen **Branntwein** auf seinen Kupfergehalt zu untersuchen, würde ich nach Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure den Alkohol abdunsten und den wässrigen Rückstand dem electrolytischen Versuche (§. 512. 4) unterwerfen oder mit Ferrocyankalium oder mit Blausäure und Guajac prüfen (siehe auch Nessler und Barth).

§. 516. Dass bei allen Untersuchungen auf Kupfer mit ängstlicher Gewissenhaftigkeit dafür gesorgt werden muss, zufällige **Verunreinigung der Materialien** (destillirtes Wasser, Filtrirpapier, Kali- und Natronsalze etc.) **mit Kupfer** zu vermeiden, sei nochmals erwähnt.

§. 517. Ist Kupfer bei einer gerichtlichen Untersuchung gefunden, so entsteht zunächst die Frage, *konnte in dem Object derselben* **Kupfer als normaler Bestandtheil** *des ganzen Objectes oder eines seiner Gemengtheile vorhanden sein.* Abgesehen von den mineralischen Stoffen, für die sich kaum etwas Allgemeines hinsichtlich dieser Frage aufstellen lässt, wären hiebei namentlich diejenigen Gemengtheile in's Auge zu fassen, welche ihren Ursprung dem Pflanzen- oder Thierreiche verdanken. Die bezügliche Literatur ist eine ziemlich umfangreiche[1]) und mitunter kommen Widersprüche vor, die nur zu lösen sind, wenn man sich vergegenwärtigt, dass die von den einzelnen Autoren angestellten Versuche nicht nach gleicher Methode und nicht alle mit derselben Genauigkeit ausgeführt wurden. Als erwiesen dürfen wir wohl Folgendes annehmen:

1) dass in einzelnen *Thieren* (Cancer vulgaris, Homarus, Sepien, Arion, Helix pomatia, Unio pictorum, Austern, Limulus Cyclops) Kupfer vorhanden, welches als wesentlicher Bestandtheil (Hämocyanin) angesehen werden kann;

2) dass in einzelnen Theilen des Körpers höherer Thiere häufig ein Gehalt an Kupfer angetroffen wird (Leber, Foeten, Milz). Ich vermeide es absichtlich, hier die in der Literatur vorliegenden Zahlenangaben wiederzugeben, da ich nicht darüber urtheilen kann, wie weit dieselben zuverlässig sind.

Mit Untersuchungen über die Verbreitung des Cu im *Pflanzen-*

---

[1]) Ich will hier auf Wackenroder's Aufsatz im Arch. f. Pharm., Bd. 75, p. 140 u. 257, Bd. 76, p. 1 hinweisen. Ferner auf Ulex' Mitth. in der pharm. Zeitschr. f. Russland, Jahrg. 4, p. 322, denen aber Noellner und Lossen widersprechen. Chem. Centrbl., Jahrg. 11 u. Journ. f. pr. Chem., Bd. 96, p. 460. Die Erwiderung von Ulex vergl. Arch. f. Pharm. Jg. 1881, Bd. 18. p. 71. — Bechamp's Arbeit, welche gleichfalls zu entgegengesetzten Resultaten, wie diejenige Ulex' führte, hat schon wegen des eingehaltenen Experimentirverfahrens nur untergeordnetes Interesse (vergl. a. a. O.). Ferner sind zu nennen Wicke's Bericht in den „Göttinger gelehrten Anzeigen". 1865, Bergeron et l'Hote, Lechartier, Bellamy, Raoul et Breton, van der Berghe etc., ferner Ch. Ctrbl. Jg. 1888, p. 16.

reiche haben sich Meissner, später namentlich Sarzeau, Commaille und Wicke beschäftigt. Sarzeau hat für etwa 200 Vegetabilien einen Gehalt an Kupfer dargethan [1]). Neuere Arbeiten sind bei Tschirsch (a. a. O.) einzusehen. Sicher ist, dass, wenn das Kupfer als normaler Bestandtheil vorkäme, doch seine Menge in den meisten Fällen so verschwindend klein ist, dass es grosse Uebung erfordert, dasselbe nur überhaupt aufzufinden. Andererseits ist schon durch die Versuche von John, Hopff u. A. dargethan, dass unter abnormen Verhältnissen einzelne Pflanzen grössere Mengen von Cu aufnehmen können (z. B. wenn dieselben mit Kupferlösungen begossen werden). Wenn nicht geleugnet werden kann, dass in einzelnen Bodenarten Cu vorhanden, so wäre auch denkbar, dass dort, wo dies der Fall, in die Pflanzen Cu gelange.

Ich will hier endlich noch bemerken, dass nach Versuchen von Durocher und Malagutti, die durch Field und Piesse bestätigt wurden, ein Kupfergehalt des *Meerwassers* unzweifelhaft ist, der sich auch in manchen *Mineralquellen* wiederholt (Wildungen). Dass in *künstl. Mineralwässern* reichlich Cu angetroffen werden kann, hat Goldammer bewiesen.

Schon diese Andeutungen werden beweisen, dass, um darzuthun, gefundenes Kupfer sei nicht normaler Bestandtheil des Objectes, eine quantitative Bestimmung seiner Menge wünschenswerth ist. Dasselbe gilt dort, wo behauptet wird, Ursache des Kupergehaltes einer untersuchten Substanz sei Anwendung kupferner Geräthe bei Präparation derselben (Speisen, Medicamente etc.). Man wird dann in manchen Fällen einer Gegenprobe bedürfen, zu der man das Object in der Weise sich darstellt, in der man den fraglichen Stoff bereitet glaubt und bei der man den unter solchen Umständen vorkommenden Kupfergehalt festzustellen sucht. Nur wo sehr bedeutende Mengen von Kupfer nachgewiesen werden können, hat man Grund, die Möglichkeit einer Vergiftung durch dasselbe anzunehmen.

§. **518.** Bei bereits **beerdigt gewesenen Leichen** ist, falls sie Cu enthalten, zu prüfen, ob auch die Erde, in welche sie gebettet waren, kupferhaltig und falls dem so ist, ob von diesem Stoffe in das Wasserextract der Erde übergehe.

Als **Corpus delicti** bei einer Kupfervergiftung kann man eine Probe des Metalles, auf Eisen oder Platin niedergeschlagen, einreichen.

§. **519.** Zur Beurtheilung der Frage, in welcher Form bei einer Vergiftung das Kupfer in den Organismus gelangte, mögen folgende Angaben über die **Eigenschaften** desselben und seiner Verbindungen dienen:

Metallisches Kupfer schmilzt bei 1090° C. (Daniel-Plattner behaupten

---

[1]) Dass man in *käuflicher Pottasche* Kupfer findet, wurde behauptet (ob aber nicht z. T. Grünfärbungen durch Manganat diese Ansicht erweckten?). *Kupfergehalt der Cacao* behauptet Duilaux im Bullet. de la société chim. 1872, p. 33; in der Caracas-Cacao ist ein solcher meistens nachweisbar (Galippe und Trojanowsky).

1173° C., Riemsdyk 1330° C.); spec. Gewicht 8,952. Gewöhnliches Kupfer ist weit weniger geneigt zu Oxydation als das Eisen. An der feuchten kohlensäurehaltigen Luft und in kohlensäurehaltigem Wasser überkleidet es sich allmählig mit einer Schicht von basisch kohlensaurem Kupfer, an trockner Luft aber und in luftfreiem Wasser hält es sich bei gewöhnlicher Temperatur unverändert[1]). Beim Erhitzen an der Luft überzieht es sich anfangs mit einer rothen Schicht von Oxydul, später mit schwarzem (oxydulhaltigem) Oxyd. Wasser nimmt den sogenannten Kupfergeschmack an, ohne dass sich gelöstes Kupfer anderweitig nachweisen liesse. Das gewöhnliche (gegossene oder gehämmerte) Kupfer ist in Salzsäure schwer löslich[2]), auch in verdünnter Schwefelsäure. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich unter Entwickelung von SO^2 zu schwefelsaurem Kupferoxyd. Das beste Lösungsmittel ist Salpetersäure, die schon im verdünnten Zustande das Metall aufnimmt. Vergl. §. 507. Schwefelwasserstoff färbt die Oberfläche unter Umwandlung zu Schwefelkupfer schwarz. Kupfer färbt die Flamme grün.

Das *Kupferoxydul* ist roth, als Oxydulhydrat gelb; beide sind unlöslich in Wasser, in Ammoniak farblos löslich. Die warm bereitete Lösung in Salzsäure setzt beim Erkalten weissen krystallinischen Bodensatz von Chlorür ab. Die Salze sind farblos oder röthlich, aber sehr geneigt sich höher zu oxydiren und dann grün oder blau zu werden. In den Lösungen des Kupferoxyduls bringt:

Gelbes Blutlaugensalz weissen, schnell roth werdenden Niederschlag hervor, rothes Blutlaugensalz rothbraunen, Jodkalium weissen, ohne dass sich die darüber stehende Flüssigkeit bräunt, Rhodankalium weissen Niederschlag. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium geben schwarzen, Kali und Natron gelben, beim Erhitzen roth werdenden, Ammoniak keinen Niederschlag. Kupferoxydulverbindungen färben die Boraxperle, wenn sie sich nicht zugleich oxydiren, braunroth.

Kupferoxyd ist schwarzbraun bis schwarz, in Wasser unlöslich, in Säuren und Ammoniakliquor zu grün oder blau gefärbten Lösungen löslich. — Die Hydrate sind grün oder blaugrün und in Säuren und Ammoniakliquor ebenfalls leicht löslich, in verdünnter Natronlauge unlöslich.

Schwefelsaures Kupfer krystallisirt für gewöhnlich in blauen Krystallen mit 5 Mol. Krystallwasser. Das wasserfreie Salz ist fast farblos, aber sehr geneigt, wieder Krystallwasser zu binden. Es ist in etwa 3 Theilen kalten und $^1/_2$ Theil warmen Wassers löslich. Die wässrige Lösung reagirt sauer.

§. **520.** Die **Trennung** des Kupferoxydes von Bleioxyd lässt sich mittelst Schwefelsäure, die von Silberoxyd und Quecksilberoxydul durch Chloride oder Salzsäure, die von Quecksilberoxyd durch Verflüchtigen des letzteren bewerkstelligen. Zur Trennung von Sn und Sb kann man die Schwerlöslichkeit des Zinn- und Antimonoxydes in Salpetersäure benutzen und das As lässt sich neben dem Cu leicht durch das Verhalten im Marsh'schen Apparate einerseits und die Reactionen des Kupfers gegen Ammoniak und gelbes Blutlaugensalz andererseits nachweisen. Auch der Schwerlöslichkeit des Schwefelkupfers in NH^3 ist hier zu gedenken.

§. **521. Quantitative Bestimmung** des Kupfers kann man entweder in der mit chlorsaurem Kali und Salzsäure vorbereiteten Lösung vornehmen, oder in dem eingeäscherten resp. verpufften Rückstande der zu untersuchenden Substanz. In ersterem Falle wird es empfehlenswerth sein, zu-

---

[1]) Nur das gefällte oder reducirte pulverförmige Kupfer verwandelt sich an der Luft zu Oxydul.

[2]) Ueber Einwirkung von Säuren auf Kupfer, Zinn, Zink und deren Legirungen siehe Calvert und Johnson in der Zeitschr. f. anal. Chem. Bd. 6, p. 102, auch Journ. of the chem. soc. IV, p. 435. Leichter als in Salzsäure löst sich Kupfer in Bromwasserstoffsäure.

nächst mittelst H^2S aus nicht zu saurer Lösung Schwefelkupfer zu fällen, dieses in NO^3H aufzulösen, die erhaltene Solution zur Trockne zu bringen und im bedeckten Porcellan- oder Platintiegel[1]) anfangs gelinde zu erhitzen, später stark zu glühen, bis keine Zersetzungsproducte der NO^3H mehr entweichen. Der Rückstand ist Kupferoxyd, welches man direct wägen kann. Sollten dem Schwefelniederschlage organische Stoffe beigemengt gewesen sein, so befeuchtet man den Glührückstand, nachdem er erkaltet, wiederum mit etwas rauchender NO^3H, erhitzt auf's Neue und wägt erst den hier bleibenden Rückstand.

Hat man in dem Aschen- oder Verpuffungsrückstande organischer Substanzen Cu quantitativ zu bestimmen, so löst man ihn, wenn nöthig unter Zusatz von NO^3H, in Wasser und fällt als Schwefelkupfer, um dieses in der angegebenen Weise weiter in Kupferoxyd überzuführen und als solches zu wägen.

Hat man ausser Kupferoxyd keine durch Natron fällbare Substanz und keine Verb. des NH^3 in Lösung, so kann man aus der verdünnten salpetersauren Lösung direct mit verdünnter Natronlauge Kupferoxyd präcipitiren. Man erhitzt bisnahe zum Kochen, setzt nun so lange Natronlauge hinzu, als ein Niederschlag entsteht, erhält einige Minuten lang bei der angegebenen Temperatur, lässt absetzen, filtrirt, bringt den Niederschlag wieder in die Schale, übergiesst mit Wasser und erhitzt zum Sieden, lässt wiederum absetzen und so mehrmals. Der Niederschlag wird im Platintiegel geglüht[2]). 100 Th. CuO entsprechen 79,85 Th. Cu. Sollten von solchen Oxyden, die durch Natron fällbar sind, nur Eisenoxyd oder Eisenoxydul vorhanden sein, so könnte man, nachdem man durch Erhitzen mit etwas Salzsäure und chlorsaurem Kali das Eisenoxydul in Oxyd übergeführt hat, letzteres durch Fällung mit überschüssigem Ammoniak entfernen[3]) und aus der filtrirten Flüssigkeit das Kupferoxyd mit Schwefelwasserstoff und später Natronlauge fällen.

Sonstige gewichts- und maass-analytische Methoden zur Bestimmung des Kupfers sind in Fresenius „Anleitung zur quant. Analyse" einzusehen.

Bei Untersuchungen von thierischen und pflanzlichen Stoffen auf ihren normalen Gehalt an Kupfer wird man Spuren von Cu, wenigstens annähernd, durch eine *colorimetrische Probe* mit Aetzammoniak feststellen können.

Wismuth.

§. 522. Die **Anwendung** des Wismuths in der Technik ist eine seltene (leicht schmelzbare Legirungen). *Das basisch salpetersaure Wismuth* (Magisterium Bismuthi) ist eins der häufiger angewendeten Heilmittel. Seltener benutzt man das Salicylat, Citrat und seine lösl. Doppelsalze. Das *basisch kohlensaure Wismuth* und das *basische Chlorid* finden als weisse Schminke Benutzung. Vergiftungen mit Wismuthsalzen gehören zu den Seltenheiten, um so mehr, als die in der Medicin vorzugsweise benutzte Verbindung sicher eine

---

[1]) Den man wegen des heftigen Spritzens in einen zweiten bedeckten Tiegel stellen kann.

[2]) Um Einwirkung reducirender Gase zu verhindern, soll der Tiegel bedeckt sein.

[3]) Da aber mit dem Eisenoxyd eine kleine Menge Kupferoxyd gefällt wird, so muss man den Niederschlag wiederum in Salzsäure lösen, auf's Neue mit Ammoniak fällen und dies so lange wiederholen, als noch das ammoniakalische Filtrat bläulich gefärbt erscheint. Die hier resultirenden kupferhaltigen ammoniakalischen Flüsigkeiten werden dem ersten Filtrate zugemengt.

langsam und schwer lösliche ist, die in verhältnismässig grossen Dosen per os vertragen werden kann [1]). Das als Schminke benutzte Präparat dürfte, wenn es rein ist, ebenfalls bei äusserlicher Application selten nachtheilige Einflüsse ausüben. Bei einer gerichtlich chemischen Untersuchung könnten einmal als Arznei benutzte Wismuthverbindungen dem Chemiker begegnen und dann leicht zu Verwechslungen mit anderen Metallen veranlassen.

§. **523. Wirkung.** Für Wismuth ist die Eigenschaft hervorzuheben, dass seine Salze mit wässrigen Flüssigkeiten zu basischem und saurem Salz zerfallen, von denen das letztere löslich ist und schon durch seine Acidität giftig wirken müsste. Ausserdem ist zu bemerken, dass die in der Natur vorkommenden Wismutherze arsenhaltig sind und dass dieses As schwer vom Bi zu trennen ist, auch in die meisten Verbindungen desselben mit übergeht. Auch Pb kommt häufig in Wismuthpräparaten vor [2]) und, seitdem mehr amerikanisches Bi in Europa verbraucht wird, auch Tellur. Wenn man beim Gebrauche von Wismuthpräparaten (Wismuthschminke) früher mitunter üble Folgen beobachtet haben will (Cardialgie etc.), so ist fraglich, wie viel dieser auf das Wismuthsalz und wie viel auf die Blei- oder Arsenbeimengung etc. fällt [3]).

Ueber die *Veränderungen, welche Mundschleimhaut und Darm* durch die gewöhnlichen Wismuthpräparate erfahren, berichtete nach Arbeiten von Stefanowitsch und Anderen Rudnew. Man fand namentlich in der Mundhöhle ähnliche Symptome, wie beim Mercurialismus. In Nieren, Leber und im Herzmuskel wurden Wirkungen wie nach Phosphor bemerkt und in der Leber durch Lebedeff ausserdem eine Abnahme des Glycogengehaltes constatirt. Feder-Meyer beobachtete auch nach Subcutananwendung dunkle Pigmentirungen in der Magen-, Duodenum- und Dickdarmschleimhaut, Steinfeld sah sie im Coecum (Schwefelwismuth). Ueber die Form, in der das Wismuth zur Resorption gelangt, und über die Umstände, unter denen diese geschieht, ist wenig bekannt [4]). Eine partielle Aufnahme beim Gebrauche von Bismuthum nitricum basicum schien aus Versuchen Orfila's hervorzugehen; sie wird durch Dalche und Villejau u. A. bestätigt [5]). Orfila beobachtete Anwesenheit von Bi

---

[1]) Seitdem Wismuthnitrat auch beim Verband angewendet wird, sind eine Anzahl von Vergift., welche Resorption von der Wundfläche beweisen, vorgekommen.

[2]) Jahresb. f. Med., Jahrg. 1869, Bd. 1, p. 365.

[3]) Millard erwähnt im Bull. gén. de Thérap., T. 72, p. 186, einen Fall, wo mit bleihaltigem Magisterium Bismuthi Vergiftungen vorkamen.

[4]) Feder Meyer in Rossbach's pharm. Unters. Jg. 1882, Steinfeld „Wirkung des Wismuth". Diss. Dorpat 1884 und Chem. Centrbl. Jg. 1885, p. 127, Meyer im Arch. f. exp. Pathol. Bd. 20, p. 40. Siehe ferner Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 1888, Ref. p. 370, Ch. Ctrbl. Jg. 1889, I, p. 610, Eulenburg Realencyclop. B. 21 (1890), p. 345, Mory „Wirk. d. Wismuth". Diss. Berlin 1883.

[5]) Bei Meerschweinchen und Hunden haben Dalche und Villejean Wismuthnitrat, in Glycerin und Wasser gelöst und dann mit Natrium-

in Harn, Milz und Leber, und Feder-Meyer fand gleichfalls nach Anwendung von Wismuthpräparaten (auch nach subcutaner) in der Asche von Leber, Magen, Knochen, Faeces, Harn und einigen Drüsen Bi. Im Harn konnte Steinfeld nach kleinen Dosen per os bei intacter Darmschleimhaut kein Bi, nach grossen wohl, nachweisen. Auch Mayençon und Bergeret behaupteten Uebergang in den Harn. Lubinsky hat Wismuth im Speichel und in den Epithelzellen des Mundes nachgewiesen. Das als Medicament genossene Wismuth wird wohl zum grösseren Theile wieder durch den Darm aus dem Körper entfernt, nachdem es in Schwefelwismuth verwandelt worden.

§. **524. Nachweis.** Beim Zerstören organischer Gemenge werden das Wismuthpräcipitat, das kohlensaure Wismuth, fein vertheiltes Metall und Schwefelwismuth allmählig als Chlorid gelöst, ohne dass eine Einbusse durch Verflüchtigung zu befürchten wäre. Nur beim Abdampfen concentrirter Lösungen des Chlorides erfolgt ein kleiner Verlust. Da die Lösung wohl immer schliesslich noch einen Rückhalt freier Säure besitzt, so ist in den wenigsten Fällen eine Abscheidung von basischem Salze beim Erkalten zu befürchten, welche zu einer Verwechselung mit Ag und Pb veranlassen könnte. Dagegen wird diese Lösung, wenn sie nicht allzu sauer ist, beim Verdünnen mit Wasser einen weissen Niederschlag von basischem Salz liefern, der vom analog entstehenden Antimonniederschlage durch seine Unlöslichkeit in Weinsäure unterschieden werden kann. (§. 447.)

Erfolgt ein solcher Niederschlag, so kann man denselben abfiltriren, wiederum in möglichst wenig warmer Salz- oder Salpetersäure lösen und mit dieser Lösung Reactionen vornehmen. Siehe auch d. Anm. 5 zu §. 523.

§. **525. Verhalten gegen Schwefelwasserstoff.** Obige Lösung (auch diejenige, aus welcher schon basisches Salz abgeschieden wurde) giebt mit H^2S einen *dunkelbraunen* Niederschlag von Wismuthsulfid. Dieser Niederschlag hat einige Neigung, sich an der Luft zu oxydiren, muss deshalb möglichst schnell abfiltrirt und mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen werden. Mit Jodkalium vor dem Löthrohre erhitzt, giebt er rothen Beschlag. Er ist

---

bicarbonat neutralisirt, auf Wundflächen gebracht, resp. injicirt. Die 20% enthaltende Lösung bewirkte Stomatitis, mitunter diarrhoische Enteritis. Der Harn war albuminhaltig. Reichlich abgelagert fand sich das Bi in Milz und Leber. Die Resorption von Haut- und Wundflächen aus geschah vorzugsweise mit Hilfe albuminartiger Substanzen. Per os angewendet, soll es fast garnicht resorbirt werden, weil es schwerlöslich in den Verdauungsflüssigkeiten ist und vom Darminhalt umschlossen wird. In den Organen wurde Bi derart aufgesucht, dass man diese bei Gegenwart von conc. Salpetersäure und Kaliumdisulfat zerstörte, wobei zuletzt conc. SO^4H^2 hinzugebracht wurde, dann den Rückstand mit Wasser aufnahm, mit H^2S fällte, den Niederschlag wieder mit HCl löste und das Bi durch Electrolyse abschied (Ch. Ctrbl. Jg. 1888, p. 229).

in Ammoniak- und Ammoniaksalzlösungen, Schwefelammonium und in Schwefelalkalien sowie auch in Cyankalium unlöslich, in concentrirter Salpetersäure und auch in concentrirter Salzsäure[1]) löslich.

§. **526.** Die Lösung in der einen oder andern dieser Säuren wird vorsichtig zur Trockne gebracht, der Rückstand unter Zusatz von 2—3 Tropfen der betreffenden Säure wieder in 5—10 cc. Wasser aufgenommen. Die erhaltene Lösung muss folgende **Reactionen** geben:

1) Mit einem Ueberschusse von Wasser weissen Niederschlag von basischem Salz. Hat man salzsaure Lösung, so darf diese mit Alkohol keinen Niederschlag liefern (Unterschied von Bleichlorid). Auch darf die alkoholische Lösung des Wismuthchlorides mit Schwefelsäure kein Präcipitat bilden.

2) Alkalien, Ammoniak, kohlensaure Alkalien und kohlensaurer Baryt fällen weisse Niederschläge (Oxydhydrat oder basisch kohlensaures Salz). Auch kohlensaures Ammoniak fällt und löst den Niederschlag nur spurweise wieder auf (Unterschied von Cu). Alle diese Niederschläge lösen sich in Kali *nicht* (Unterschied von Pb). Beim Erhitzen werden die Niederschläge gelb (Wismuthoxyd). Auch beim Erhitzen mit überschüssiger Kalilauge geht jenes langsam in wasserfreies Oxyd über.

3) Chromsaures Kali giebt gelben Niederschlag, der in Kalilauge unlöslich, in Salpetersäure löslich ist (Unterschied von Pb).

4) Wismuthsalze, mit Soda in der Reductionsflamme des Löthrohres auf Kohle erhitzt, werden zu deutlich krystallinischem, sprödem Metallkorn reducirt. Schwefelwismuth wird durch Cyankalium (5 Theile) zu Metall reducirt. Aus Lösungen wird Wismuth durch Zink und Magnesium (am besten aus der Lösung des Chlorides) abgeschieden und zwar früher als As (§. 437). Wismuth, in der Oxydationsflamme erhitzt, giebt gelben Beschlag von Wismuthoxyd.

5) Blutlaugensalz giebt weissen Niederschlag,

6) Jodkalium gelbbraunen, auf Zusatz von Wasser allmählig gelbroth werdenden Niederschlag; enthält die Lösung freie Salzsäure oder organische Säuren, so färbt sich bei Spuren die Flüssigkeit mit Jodkalium roth oder orange (1:10000). Léger führt die Reaction so aus, dass er die Lösung mit einer Mischung aus 1 Cinchonin, soviel NHO^3 dass Lösung eintritt, 2 KJ und 100 Wasser versetzt.

7) Bei Gegenwart von KHO reducirt Zinnchlorür zu grau gefärbten Wismuthoxydul, desgl. erfolgt bei Gegenwart von Na^2CO^3 durch Traubenzucker Reduction.

Die Wismuthsalze sind farblos, wenn ihre Säure farblos ist.

---

[1]) Um a priori einer Verwechselung mit Ag oder Pb vorzubeugen, empfiehlt sich die HCl. Eine Salpetersäurelösung des Ag und Pb würde die später zu beschreibende Abscheidung von basischem Salze, die für Bi charakteristisch ist, beim Verdünnen nicht geben. Lösungen von Chlorblei und Salzsäure zeigen beim Verdünnen eine Abscheidung von krystallinischem Bleichlorid.

§. 527. **Trennung des Wismuths** von As, Sb, Au, Sn kann durch Behandlung der Sulfurete mit Schwefelammonium bewerkstelligt werden, auch durch Erhitzen der Sulfurete mit Soda und Schwefel und späteres Auslaugen der Schmelze mit Wasser, wobei Wismuthsulfid ungelöst bleibt.

Von Hg lässt sich das Wismuth, da Hg in der Hitze verflüchtigt wird, trennen. Auch das Verhalten der Sulfurete der beiden Metalle gegen Salpetersäure ist verschieden.

Von Ag und Pb (Quecksilberoxydul) zu trennen, kann das ungleiche Verhalten der Chloride gegen Alkohol benutzt werden. Zur Trennung von Cu kann man das verschiedene Verhalten der beiderseitigen Sulfurete gegen Cyankalium sowie das der Chloride gegen Wasser verwerthen. Beim Verdünnen einer nur wenig freie Säure und ausserdem Chlornatrium haltenden Lösung der beiden Chloride mit Wasser wird weisses basisches Wismuthchlorid gefällt, Cu bleibt in Lösung. Zu qualitativer Nachweisung beider wird man sich auch des abweichenden Verhaltens der Nitrate der Metalle gegen kohlensaures Ammoniak bedienen. Mengt man eine Lösung der salpetersauren Salze mit letzterem Reagens im Ueberschusse, so fällt basisch kohlensaures Wismuthoxyd, während zugleich eine blaue Kupferlösung entsteht. Eine Wismuth-Kupferlösung, mit etwas Chlorammonium, und dann mit Aetzammoniakliquor im Ueberschusse versetzt, giebt einen weisslichen Niederschlag von basischem Wismuthsalz, während das Cu bis auf eine geringe Menge, in Lösung bleibt.

Als **Corpus delicti** stelle man ein Körnchen von metallischem Wismuth vor. Ausserdem kann man auch einen Theil des Schwefelwismuths einreichen.

§. 528. **Quantitative Bestimmung des Wismuths** geschieht am besten aus der salpetersauren (nicht schwefel- oder salzsauren) Lösung, indem man diese mit Wasser verdünnt, dann eine Lösung von kohlensaurem Ammoniak in nicht zu grossem Ueberschusse hinzubringt, eine Zeit lang zum Sieden erhitzt und endlich den weissen Niederschlag auf dem Filter aussüsst. Das getrocknete basisch kohlensaure Wismuth wird im Porcellantiegel geglüht. Das zurückbleibende Wismuthoxyd wird gewogen; es enthält 89,655 % Bi.

Auch das salpetersaure Wismuthoxyd hinterlässt beim Glühen (79 bis 80 %) Wismuthoxyd.

Kadmium.

§. 529. **Allgemeines.** Auch dieses Metall hat für uns geringe Bedeutung; es wird hie und da zu leicht schmelzbaren Legirungen (Zahnplomben etc.) angewendet. Einzelne seiner Verbindungen (*schwefelsaures Kadmium und Jodkadmium*) werden selten in der Medicin benutzt; *Schwefelkadmium* (jaune brillante) hat man als Malerfarbe [1]) und zum Färben von Seifen eingeführt. *Chlor-, Brom-* und *Jodkadmium* sind in der Photographie verwendet.

Hinsichtlich der **Wirkung** auf den Organismus, der Resorption und der Abscheidung aus dem Körper scheint das Kadmium dem Zink zu gleichen, bei dessen Besprechung wir auf diese Verhältnisse näher eingehen werden [2]).

---

[1]) D. Ges. vom 5. Juli 1887 rechnet Kadmiumfarben zu den gesundheitsschädlichen, gestattet aber Schwefelkadmium in kosmetischen Mitteln.

[2]) Ueber eine Vergiftung mit Kadmiumbromid siehe Husemann in der Pharm. Ztg. 1877, No. 24 und Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. Jg. 1877, p. 119.

§. **530.** Bei **Zerstörung** mit chlorsaurem Kali und Salzsäure geht Kadmium als Chlorid in Lösung. Letztere zersetzt sich bei starkem Eindampfen und es verflüchtigt sich dann auch etwas Kadmiumchlorid. Beim Verdünnen der neutralen Lösung scheidet sich kein basisches Kadmiumsalz ab.

Die Methode durch Verpuffen giebt einen Rückstand, in dem entweder (in Salz- oder Salpetersäure lösliches) Kadmiumoxyd oder unzersetztes (in Wasser lösliches) salpetersaures Kadmium vorhanden. Glühen von kadmiumhaltigen organischen Körpern ohne Zusatz von Oxydationsmitteln ist zu vermeiden, da das reducirte Cd zu den leichter flüchtigen Metallen gehört.

Auf dialytischem Wege konnte Marmé Cd leicht abtrennen[1]).

§. **531.** **Fällung.** Aus den wässrigen Lösungen des Chlor- oder salpetersauren Kadmium wird auch bei Gegenwart von freier Säure mittelst H^2S *gelbes* Schwefelkadmium gefällt. Letzteres gleicht hinsichtlich seiner Farbe dem Dreifach-Schwefelarsen, unterscheidet sich von demselben aber durch seine *Unlöslichkeit in Ammoniak, Kalilauge, Schwefelammonium, Schwefelalkalien und in Cyankaliumlösung.* In concentrirter Salzsäure ist es löslich, auch in Salpetersäure und in kochender verdünnter Schwefelsäure (1 : 5). Wird mit Schwefel und Soda zusammengeschmolzen, die erkaltete Schmelze mit Wasser behandelt, so bleibt Schwefelkadmium ungelöst zurück (Unterschied von As, Sb, Sn). Schwefelkadmium, mit Cyankalium erhitzt, wird nicht reducirt.

Sehr kleine Mengen Kadmium konnte Marmé aus der mit Salzsäure und chlorsaurem Kali vorbereiteten Flüssigkeit durch Electrolyse isoliren.

§. **532.** **Reactionen.** Die Lösungen des Kadmiums verhalten sich gegen Reagentien folgendermaassen:

1) Kali- und Natronlauge fällen weisses Oxydhydrat, welches sich im Ueberschusse des Fällungsmittels *nicht* löst, dessen Fällung aber durch Weinsäure verhindert wird. Kocht man verdünnte weinsäure- und kalihaltige Lösungen, so scheidet sich weisses Kadmiumoxydhydrat ab. Das Kadmiumoxydhydrat wird beim Glühen zu braunem, wasserfreiem Oxyde.

2) Ammoniak fällt weiss und löst, im Ueberschusse zugesetzt, leicht.

3) Kohlensaure Alkalien und kohlensaurer Baryt fällen weisses basisch kohlensaures Salz, welches sich weder bei Ueberschuss von kohlensaurem Alkali, noch in einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak löst.

4) Blutlaugensalz giebt weissen, in Kali unlöslichen Niederschlag,

5) Phosphorsaures Natron weissen Niederschlag (in neutralen Lösungen),

---

[1]) Zeitschr. f. rat. Med. Jahrg. 1867.

6) Oxalsäure weissen Niederschlag,

7) Chromsaures Kali in verdünnten Lösungen, auch wenn sie neutral sind, keinen Niederschlag (Unterschied von Silber, Quecksilber, Blei, Wismuth etc.).

8) Kadmiumsalze, mit Soda und Kohle in der Reductionsflamme des Löthrohres erhitzt, werden zu Metall reducirt. Aus Lösungen fällen Zink und Magnesium das Kadmium. Auch Kupfer schlägt aus Lösungen nieder (Methode von Reinsch). Man löst den blaugrünen Beschlag nach Marmé in concentrirter Salpetersäure, fällt mit Schwefelwasserstoff, entfernt das Schwefelkupfer durch Cyankalium und behält dann ungelöst in der Flüssigkeit das gelbe Schwefelkadmium. Das Metall ist leicht flüchtig, sein Dampf, mit atmosphärischer Luft in Berührung, oxydirt sich zu braunem Kadmiumoxyd. Erhitzt man Kadmium in der Oxydationsflamme auf Kohle, so überzieht sich diese bald mit einem weit ausgebreiteten bräunlich gesäumten Beschlage (Pfauenschweifbeschlag).

Die Kadmiumsalze sind farblos, falls ihre Säure ungefärbt ist.

Die wichtigste Reaction des Kadmiums ist diejenige mit Schwefelwasserstoff. Man reicht deshalb bei einer einschlägigen Untersuchung als **Corpus delicti** neben etwas reducirtem Kadmium auch etwas Schwefelkadmium ein.

§. 533. Bei der Anstellung der oben erwähnten Experimente ist eine **Verwechselung mit anderen Metallen** dieser Gruppe kaum möglich. Diejenigen, auf die besonders Rücksicht genommen werden muss, sind As und Sn; wie das Cd von diesen unterschieden und getrennt werden kann, ist bereits oben erläutert.

Kommt Cd einmal mit Hg gemeinschaftlich vor, so kann die *Trennung* in Form des Sulfuretes mittelst Salpetersäure oder verdünnter Schwefelsäure bewerkstelligt werden. Um von Cu zu trennen, kann man sich auch des verschiedenartigen Verhaltens der beiderseitigen Sulfurete gegen Cyankalium oder verdünnte SO^4H^2 bedienen. Zur Trennung von Bleioxyd und Wismuthoxyd kann man das verschiedene Verhalten der basisch kohlensauren Salze gegen Cyankalium benutzen[1]). Die betreffende Lösung wird mit kohlensaurem Natron in geringem Ueberschusse versetzt, dann eine Lösung von Cyankalium (die kein Schwefelkalium enthalten darf) zugesetzt, und nun eine Zeit lang erwärmt. Kohlensaures Bleioxyd und Wismuthoxyd bleiben ungelöst, Cd löst sich als Doppelcyanür. Wären Ag und Cu zugegen gewesen, so würden (bei nicht zu sauren Lösungen) auch diese beiden Metalle mit dem Cd als Doppelcyanür in Lösung gegangen sein. Die gemischte Lösung würde nun auf Zusatz von Salpetersäure bis zur sauren Reaction einen Niederschlag von Cyansilber geben, während sich Cyankupfer und Cyankadmium bei Ueberschuss der Salpetersäure wieder lösen würden.

§. 534. Zur **quantitativen Bestimmung** *des Kadmiums* fällt man mittelst kohlensauren Natrons aus der kochenden Lösung. Das basisch kohlensaure Kadmium giebt beim Glühen Oxyd, das in 100 Theilen 87,5 Theile Cd enthält. Auch als Schwefelkadmium kann man fällen und dann mit Schwefelkohlenstoff oder schwefligsaurem Natron von anhängendem Schwefel befreien. Der bei 100° getrocknete Niederschlag enthält in 100 Theilen 77,78 Theile Cd.

---

[1]) Vergl. Fresenius und Haidlen in Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 43, p. 129.

Zink.

§. 535. Absichtliche **Vergiftungen** mit *schwefelsaurem Zink* sind nicht gerade selten vorgekommen; zu zufälligen Vergiftungen dürften ausser dem genannten Sulfate vorzugsweise das in der Färberei, Medicin, zur Desinfection und zum Imprägniren von Eisenbahnschwellen benutzte *Chlorzink*, das *Jodzink*, das als Malerfarbe benutzte *Zinkoxyd* und *basisch kohlensaure Zink* Gelegenheit bieten. Auch Geräthe aus *metallischem Zink* [1]), Zinkstaub aus metallurgischen Werkstätten, ferner das von mit Zinkplatten gedeckten Dächern herablaufende *Regenwasser*, desgl *Wein, Essig etc.*, welche mit dem mit Zn überzogenen Eisen in Berührung waren, sind zu erwähnen [2]). Minder wichtig sind Zinkoxydhaltige Farben, z. B. *Rinmann's Grün*, ferner das in der Medicin angewendete *essigsaure und baldriansaure Zink*, das *Zincum cyanatum* und *ferrocyanatum*. (Zinkoxychlorid als Zahnkitt), Zinklegirungen — Messing, Neusilber etc. Eine Zeit lang fanden sich im Handel Kautschukgegenstände, namentlich Saugepfropfen, später auch Kinderspielzeuge mit 40—60 % Zinkoxyd, durch welche Schaden verursacht wurde und die deshalb durch Deutsch. Ges. vom 25. Juli 1887 verboten sind. Halskragen aus Papier, welche mit Zinkweiss angefertigt werden, sollen nach van der Weyde mitunter Hautausschläge hervorrufen. Endlich sei hier noch des Missbrauches erwähnt, den manche Bäcker mit dem Zinksulfate treiben,

---

[2]) Ueber die Nachtheile des in *Zinkgefässen aufbewahrten Weines* vergl. Journ. de chim. méd., Jg. 1868, p. 280, über das in Zinkgefässen aufbewahrte *Wasser* siehe Jahresber. f. Pharm. f. 1874. Vergl. auch Downes in der Apoth.-Ztg. Jg. 1880, p. 109. Zink in *Milchreservoiren und Eisenglasuren* bespricht Fleck, Apoth.-Ztg. Jg. 13, p. 172 (1878), vergl. auch unter Blei. Mehrfach wurde auch auf den Zinkgehalt der *amerikanischen Apfelschnitten* hingewiesen. Dass sie trotz gegentheiliger Atteste häufig Zn enthalten, zeigt Hefelmann (Ph. Ctrh. Jg. 1894, p. 77). Von 15 Proben enthielten 11 Zn in Mengen von 11—106 Milligr. pro Kilo. Die in *Werkstätten, wo Zn aus Galmei oder Blende hergestellt wird*, beobachteten Schädigungen der Arbeiter müssen z. Th. auf den Arsen- und Bleigehalt der Erze zurückgeführt werden (Hirt. Gewerbekrankheiten). D. Ges. vom 5. Juli 1887 bezeichnet Zinkfarben als gesundheitsschädlich, gestattet aber Zinklegirungen als Metallfarben bei Umhüllungen etc. von Gefässen zur Aufbewahrung von Nahrungsmitteln etc., desgl. Zinkoxyd und Schwefelzink und Legirungen von Zink in cosmet. Mitteln, ferner die in Wasser unlösl. Zinkverbindungen für Bilderbücher etc. (für Gummispielwaaren nur als Färbemittel) und als Oel- oder Lackfarben, resp. mit Lack- oder Firnissüberzug.

[2]) Es ist hier allerdings weniger Vorsicht nöthig als bei Wasser, welches mit Blei in Berührung war. Sehr bald überzieht sich das der Atmosphäre ausgesetzte Zinkblech mit einer *zusammenhängenden, fest anliegenden* Schicht von schwer löslichem basisch kohlensaurem Zink, die das darunter gelegene Metall vor weiterer Einwirkung schützt. (Pettenkofer — Dingler's polyt. Journal, Bd. 145, p. 296.) Ausserdem ist Zn weniger giftig als Pb, aber Versuche von Ziurek u. A. lehren doch, dass nicht unbeträchtliche Mengen von Zn durch Wasser gelöst werden.

indem sie dasselbe dem aus schlechtem Mehl bereiteten Brodteige zufügen und dadurch ein gut erscheinendes und längere Zeit frisch bleibendes Brod erzielen.

§. **536.** In seinem **Verhalten gegen den thierischen Organismus** gleicht das Zink nach manchen Richtungen hin dem Kupfer und Kadmium. Wie die löslichen Verbindungen des Kupfers, so scheinen auch die des Zinks und Kadmiums im Körper schnell zur Wirkung zu gelangen und diese sich zunächst durch eine Bildung von Albuminaten zu manifestiren, welche in Wasser schwer löslich, aber in überschüssigem Zinksalz löslich sind. Lieberkühn hat eine Eiweissverbindung des Zinks näher untersucht, die 4,7 % Zinkoxyd enthielt. Diese Combinationen werden im Verlaufe des Darmes allmählig wieder zersetzt und Zn sowie Cd ins Blut aufgenommen [1]).

Nach Einführung in den thierischen Körper ist Zn und Cd beobachtet worden u. A. im Harne, in der Leber und Milz; Cd von Marmé auch im Hirn, in den Nieren und im Herzen. Mazkewitz hat nach subcutaner Anwendung von Zinkacetat das giftige Metall namentlich in Knochen, Haut, Musculatur, Erbrochenem, Koth und in geringer Menge auch im Harn, Leber und Milz, der Galle etc. aufgefunden. Nach Anwendung von Zinkhämol (intravenös) hat Sacher es in der Magenschleimhaut nachgewiesen. Berücksichtigt man die chemischen Eigenthümlichkeiten des Zinks, die Löslichkeit des Metalles sowohl wie seiner meisten Verbindungen in CO^2 halt. Wasser, in schwach sauren, auch alkalischen Flüssigkeiten, die geringere Neigung des Zinks, namentlich bei Gegenwart von Säuren, in Schwefelzink überzugehen, so darf man wohl annehmen, dass seine Aufnahme in der Saftcirculation schneller und vollständiger wie beim Kupfer erfolgen müsse, dabei aber auch seine Abscheidung aus dem Organismus minder langsam stattfinden dürfte. Auch für Cd hat Marmé nachgewiesen, dass die Elimination bald beginne und hauptsächlich (vielleicht ausschliesslich) durch die Nieren erfolge.

Bei Einführung grösserer Mengen von löslichen Zink- und Kadmiumpräparaten in den Magen sieht man schnell Erbrechen eintreten, durch welches der grössere Theil des Giftes wiederum fortgeschafft wird, später folgen gewöhnlich flüssige, oft blutige Stühle, in denen gleichfalls Zink nachgewiesen wurde (Dreyfuss). Auch in den fast leeren Eingeweiden und im Herzblute eines mit Zinkvitriol Vergifteten hat Buchner Zn aufgefunden. Hat eine acute Zink- oder Kadmiumvergiftung tödtlichen Ausgang gehabt, so findet sich die Schleimhaut des Magens meistens mehr oder minder entzündet

---

[1]) Vergl. Grahe „Einw. d. Zinks und seiner Salze auf Blut“. Diss. Dorpat 1893 (Zinkhämol Kobert's).

(Gastritis)[1]. Bei Arbeitern, welche in Zinkweissfabriken arbeiten, ist hie und da eine katarrhalische Affection des Darmkanales beobachtet, meist aber ohne schlimmere Folgen[2]. Ueber bei Menschen beobachtete Vergiftungen mit *Chlorzink* siehe Hensell[3]. Im Ganzen müssen sowohl Chlorzink als Chlorkadmium als ziemlich energisch wirkende Salze bezeichnet werden, bei denen sich neben den Symptomen, wie sie den übrigen löslichen Verbindungen beider Metalle zukommen, auch noch eine corrodirende Wirkung nachweisen lässt.

§. 537. **Chemische Eigenthümlichkeiten.** Während die bis jetzt vorgeführten Metalle aus ihren Lösungen durch Schwefelwasserstoff leicht abgeschieden werden, selbst wenn diese durch freie Mineralsäuren saure Reaction angenommen hatten, so wird das Zink aus der mit Mineralsäuren angesäuerten Lösung nicht, wohl aber aus der, gewisse organische Säuren haltenden Lösung (Essigsäure, Milchsäure etc.) als Schwefelzink präcipitirt (vergl. §. 421), ausserdem aber auch aus der mit Ammoniak alkalisch gemachten Flüssigkeit. Letztere Eigenschaft, die Fällbarkeit durch Schwefelwasserstoff aus alkalischer Lösung (Schwefelammonium), theilt das Zink mit den nächstfolgenden Metallen und dem Thallium.

§. 538. **Nachweis.** Die *Zerstörung*[4] durch chlorsaures Kali und Salzsäure liefert uns das Zink als Chlorid. Die zur Zerstörung nothwendige Temperatur reicht wohl kaum hin, auch nur Spuren von Zinkchlorid zu verflüchtigen. Etwas Derartiges wird aber statthaben, wenn man die Lösung später zur Trockne bringt.

§. 539. **Fällung.** Versetzt man, nachdem man aus der nicht allzu stark salzsauren Lösung die durch H^2S fällbaren Substanzen präcipitirt und filtrirt hat, das Filtrat oder, falls kein Niederschlag durch H^2S erfolgte, die Originallösung mit essigsaurem Natron oder essigsaurem Ammoniak, so dass *alle* freie Salzsäure in Chlorid übergeführt wird und in der Flüssigkeit nur freie Essigsäure vorhanden

---

[1]) Ueber Veränderung einzelner Organe, die Michaelis nach fortgesetztem Genusse von Zinkoxyd eintreten sah, vergl. Arch. f. physiol. Heilkunde, Jg. 10, p. 128.

[2]) Vergl. Popow in der Berl. klin. Wochenschr. Jg. 1873, p. 49. Sonstige Lit. enth. d. Diss. von Sacher. Ueber das durch Einathmung heisser Zinkdämpfe verursachte „Zinkfieber" siehe Hirt a. a. O.

[3]) Vergl. in der Berliner klin. Wochenschr., Jahrg. 3, 1866, p. 191, ferner Brunton in Glasgow med. Journ. Jg. 1870, p. 514 und Pharmaceutical Journ. and Trans. T. 11, p. 726 u. p. 728. Vergiftung mit Backwerk aus zinkweisshaltigem Mehl siehe Ztschr. d. allg. österr. Apoth.-Ver. Jg. 16, p. 417, mit Zinkweiss van Ledden Hülsebosch und Ankersmit in der Festschr. der Nederl. Maatsch. t. bevord. d. Pharm. 1892, mit Zinkvitriol Duroy in der Union méd. Ann. 32, p. 336 und Pharm. Ztschr. f. Russl. Jg. 17, p. 400, mit Chlorzink Dreyfuss Progrès. méd. Ann. 4, No. 26, p. 232. Siehe weiter Conradi in den Annali univ. di med. Bd. 245, p. 197 und 306. Sacher „Z. Kenntniss d. Wirk. der Zinksalze". Diss. Dorpat 1893.

[4]) In Verb. mit Haemoglobin ist Zn durch die gewöhnl. Reag. nicht nachweisbar (Grahe und Sacher).

bleibt, so wird nun, wenn man durch erneuertes Einleiten von H^2S oder durch (farbloses) Schwefelammonium dafür gesorgt hat, dass genügend disponibler Schwefelwasserstoff vorhanden, der grössere Theil des Zinks als *weisses* Schwefelzink präcipitirt[1]). Wären zugleich Eisen, Mangan, Chrom u. a. zugegen, so würden diese Metalle in Lösung bleiben, so lange nicht alle Essigsäure durch Schwefelammonium neutralisirt worden.

Das Schwefelzink muss möglichst schnell abfiltrirt und mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen werden.

Auch solchergestalt könnte man die Präcipitation des Schwefelzinks vornehmen, dass man die freie Salzsäure durch Ammoniakflüssigkeit neutralisirt (wobei ein Ueberschuss der letzteren anzuwenden und ein event. entstehender Niederschlag von Eisenoxyd etc. abzufiltriren ist), dann Schwefelammonium zufügt. Mit dem Schwefelzink werden unter diesen Umständen auch Chromoxydhydrat, Schwefelnickel, -kobalt und -mangan gefällt. Wegen des oft noch vorhandenen geringen Eisengehaltes kann der Niederschlag grau oder schwärzlich gefärbt sein. Man filtrirt schnell ab, wäscht aus und bringt den noch feuchten Niederschlag mit mässig verdünnter Essigsäure zusammen, mit der man unter mehrfachem Agitiren eine Zeit lang stehen lässt. Man filtrirt, nachdem der Niederschlag eine helle Farbe angenommen hat. Man kann auch die nach Zerstörung mit HCl und $KClO^3$ erhaltene Flüssigkeit, durch Digestion mit $BaCO^3$ von Eisen etc. befreien, dann den gelösten Baryt durch SO^4H^2 fortschaffen, weiter Zn (und Ca) durch Natriumcarbonat fällen und endlich nach dem Lösen dieses Niederschlages in Essigsäure Zink durch H^2S niederschlagen. So hat Mazkewitz Zink in Organen aufgesucht.

Das Schwefelzink ist unlöslich in Schwefelammonium, Ammoniakliquor und auch in *Kalilauge* (Unterschied von Thonerde, die übrigens auch in Essigsäure löslich ist), unlöslich in mässig concentrirter Essigsäure. Es ist löslich in Salzsäure, Salpetersäure und mässig concentrirter warmer Schwefelsäure.

§. **540. Reactionen.** Um eine Lösung zu erzielen, in der sich das *Zink weiter constatiren* lässt, kann man entweder direct in Salpeter- oder Schwefelsäure lösen, oder vorher das Schwefelzink durch Rösten im Porcellantiegel zu Zinkoxyd umwandeln und dieses in Schwefelsäure (nicht Salzsäure), der man etwas Salpetersäure zugesetzt hat[2]), lösen. Aus der Lösung wird der Ueberschuss der zugesetzten Säure durch Eindampfen möglichst entfernt. Der wieder in Wasser aufgenommene Rückstand giebt folgende Reactionen:

---

[1]) Chapuis räth derart aus der *sauren* Lösung zu fällen, dass man nach Behandlung mit Salzsäure und Kaliumchlorat zunächst mit Ammoniak neutralisirt, dann wieder mit Salzsäure eben deutlich sauer macht und Schwefelwasserstoff einleitet. Vergl. hierüber Otto im Arch. f. Pharm., Bd. 17 (1880), p. 100.

[2]) Man richtet das Quantum des Säuregemisches so ein, dass nur freie Salpetersäure vorhanden ist.

1) Kali- und Natronlauge, auch Ammoniak fällen weisses Zinkoxydhydrat, welches im Ueberschusse des Fällungsmittels sich wieder löst (Unterschied von Kadmium), aus diesen Lösungen aber beim Kochen wieder abgeschieden wird.

2) Kohlensaures Kali oder Natron fällen weisses basisch kohlensaures Zink, welches bei Ueberschuss des Fällungsmittels nicht gelöst wird. Dieses Präcipitat giebt bei vorsichtigem Erhitzen seine CO^2 ab. Das erhaltene Zinkoxyd ist weiss und feuerbeständig, es leuchtet beim Glühen lebhaft (auch nachdem es wieder erkaltet ist, leuchtet es im Dunkeln noch eine Zeit lang nach). Während es erhitzt ist, nimmt es eine gelbe Farbe an, die es beim Erkalten wieder verliert. (Kadmiumoxyd wird beim Erhitzen braun und bleibt auch beim Erkalten so gefärbt.)

3) Kohlensaures Ammoniak fällt zwar auch, löst aber, im Ueberschusse angewendet, wieder auf (Unterschied von Cd).

4) Blutlaugensalz giebt einen weissen Niederschlag von Ferrocyanzink, der in verdünnten Säuren unlöslich ist. Bei 0,0005 Grm. im Lit. Wasser entsteht nach Mylius innerhalb 5 Minuten noch eine Trübung, mit Schwefelammonium erst bei 0,0035 Grm. im Lit. In Kalilauge ist dieser Niederschlag beim Kochen löslich, aus der *filtrirten* Lösung wird er durch Zusatz von Salzsäure bis zur sauren Reaction wieder gefällt.

5) Beim Erhitzen von Zinkpräparaten mit Soda in der Reductionsflamme auf Kohle wird Zink reducirt. Da das Metall flüchtig, so wird dasselbe grösstentheils dampfförmig und zu Zinkoxyd oxydirt werden. Letzteres breitet sich als gelber, nach dem Erkalten weisser, Beschlag weit über die Kohle aus und wird beim Erhitzen mit Kobaltsolution grün.

Eine der charakteristischsten Reactionen des Zn bleibt die oben bezeichnete gegen H^2S. Dieselbe gestattet ausserdem, das Zink von vielen anderen Metallen zu trennen. Wollte man Zn dadurch von den organischen Substanzen befreien, dass man mit salpetersaurem Salz verpufft, so muss man durch ziemlich reichlichen Zusatz von Soda dafür sorgen, dass kein Zinkchlorid entweicht. Will man organische Substanzen, in denen man Zn aufsuchen soll, durch Verbrennen zerstören, so kann nicht allein Zinkchlorid, sondern auch reducirtes Zink verloren gehen.

§. **541.** Hat man **Kautschuk** auf eine Beimengung von Zinkoxyd zu prüfen, so kann man in einem Porzellantiegel Salpeter schmelzen und in die geschmolzene Masse von dem fein zerschnittenen Kautschuk zu kleinen Portionen allmählig eintragen. Die nach dem Verpuffen rückständige Masse wird später in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst, die Lösung zur Trockne gebracht, der Abdampfrückstand wieder gelöst, mit essigsaurem Natron versetzt und dann das Zink mit Schwefelwassertoff oder Schwefelammonium niedergeschlagen. Sollte der aus essigsaurer Lösung präcipitirte Schwefelwasserstoffniederschlag schwarz gefärbt sein, so wäre an eine Beimengung von Bleiweiss zu denken. Aehnlich kann auch ein Zinkgehalt in **Brod, Mehl, Milch** etc. dargethan werden. [1])

---

[1]) Zum Nachweis in *Apfelschnitten* wurde mit 25procentig. HCl 3 Stunden bei 40—60° digerirt, dann mit 2 Vol. Wasser verdünnt und noch 24 Stunden digerirt. Das Extract wurde abgezogen, entweder auf $^1/_3$

Wenn Zink gefunden worden, so kann man als **Corpus delicti** ausser dem Ferrocyanzinkniederschlage noch eine Probe Schwefelzink einreichen.

§. **542.** Einzelne Autoren behaupten, Zn könne als **normaler Bestandtheil des thierischen Körpers** auftreten. Auch im *Pflanzenreiche* ist Zink einige Male constatirt (Viola calaminaria, Abart der Viola lutea Smith).[1]) In den *Leichen* bleibt es lange nachweisbar. Wird es gefunden, so bleibt die Frage zu entscheiden, ob es nicht als Brechmittel gereicht worden, oder von einem Zinkweissanstriche des Sarges stamme, oder ob es nicht in Form von Chlorid zum Conserviren der Leiche benutzt sei.

§. **543. Eigenschaften**: *Metallisches Zink* hat ein spec. Gew. = 7,03 bis 7,2. Schmelzpunkt = 420° C.; bei höherer Temperatur verdampft es. An der Luft verbrennt es mit blauweisser Flamme zu Zinkoxyd. (§. 540. 5.)

Verdünnte Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure, auch verdünnte Essigsäure u. a. schwächere Säuren lösen Zink, jedoch beginnt die Einwirkung der Säuren um so langsamer, je reiner das Zink ist. Auch die wässrigen Lösungen der Alkalien greifen in der Wärme das Zink an, namentlich ist die Einwirkung derselben ziemlich energisch, wenn das Zink durch Berührung mit Platin oder Eisen stärker positiv erregt wird.

Zinkoxyd ist weiss, meistens amorph, sein Verhalten in der Wärme schon früher besprochen. In Wasser ist es kaum spurweise löslich, verbindet sich mit demselben aber zu Hydrat. In Säuren, auch in Alkalilaugen, Ammoniakflüssigkeit und kohlensaurem Ammoniak ist es löslich, die Lösungen sind farblos.

Das kohlensaure und basisch kohlensaure Salz, das neutrale phosphorsaure und oxalsaure Salz sind in Wasser schwer löslich oder unlöslich. *Das salpetersaure und schwefelsaure Salz* sind in Wasser löslich. Letzteres krystallisirt gewöhnlich mit 7 Mol. Wasser. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa zwei Theilen Wasser; bei der Siedetemperatur bedarf es kaum einen Theil. Seine Lösungen reagiren sauer.

Auch das *essigsaure Zink* ist in Wasser löslich. Das *baldriansaure Zink* verbreitet beim Aufbewahren an der Luft den Geruch der Baldriansäure.

Chlorzink und Jodzink sind farblos, letzteres Salz erfährt aber bei längerem Aufbewahren eine Zersetzung und wird durch ausgeschiedenem Jod braun. Beide zählen zu den am meisten hygroskopischen Salzen, die bekannt sind. Auch in Weingeist sind sie löslich. Beim Eindampfen der Lösungen erfolgt Zersetzung zu Zinkoxychlorid und Oxyjodid. Beim Mischen einer syrupdicken Lösung von Zinkchlorid oder Phosphorsäure mit Zinkoxyd beobachtet man sehr bald ein Erstarren. — Die Massen sind als Ausfüllung hohler Zähne angewendet.

---

eingeengt und 12 Stunden mit $KClO^3$ oxydirt, oder 3 mal mit starker HCl zur Trockne gebracht. Nach Uebersättigung mit NH^3 wurde mit Schwefelammon gefällt, der Niederschlag mit Königswasser oxydirt und ZnS zuletzt aus essigsaurer Lös. durch H^2S gefällt. *Wasser* kann wie beim Blei untersucht werden. Hat H^2S in der salpetersauren Lös. keinen Niederschlag gegeben, so wird mit Natriumacetat versetzt und die Bildung des Zinkniederschlages abgewartet.

[1]) Braun im Chem. Centrbl., Jahrg. 1854, p. 173. Lechartier und Bellamy haben es in der Leber von Menschen und Thieren, im Muskelfleisch, Hühnereiern, im Getreide, Mais, Wicken und Bohnen aufgefunden (Journ. d. Pharm. et de Chim. T. 25, p. 506—1877), ebenso Raoult und Breton in der Leber des Menschen (Bullet. génér. de Thér. 46 Ann. T. 93, p. 88), desgl. Fleck. Risse hat in mehreren auf zinkhaltigem Boden gewachsenen Pflanzen es nachgewiesen. Siehe auch Sell Arb. d. Kaiserl. Gesundheitsamtes Jg. 2 p. 232.

Concentrirte Zinkchloridlösung macht Cellulose stark aufquellen und führt sie in eine Substanz über, welche durch freies Jod blau gefärbt wird.

§. 544. **Quantitative Bestimmung** kann am besten durch Fällung als Schwefelzink oder als kohlensaures Zinkoxyd geschehen. Ersteres kann, wenn es rein genug ist, von überschüssigem Schwefel durch Glühen im Wasserstoffstrome befreit und dann gewogen werden.[1]) Eine Reduction des Schwefelzinks findet hiebei nicht statt. Da bei Gegenwart von Magnesia diese leicht durch den Schwefelwasserstoff mitgefällt werden könnte, so muss in der Flüssigkeit reichliche Menge von Chlorammonium vorhanden sein.

Hat man im Niederschlage des Schwefelzinks Gegenwart von beigemengten organischen Stoffen zu fürchten, so ist es besser, letztere durch Eindampfen mit rauchender Salpetersäure erst zu vernichten und sich schliesslich eine Lösung von salpetersaurem oder schwefelsaurem Zinkoxyd (Chlorzink) zu verschaffen, aus der man mittelst kohlensauren Natrons das Zink als basisch kohlensaures Salz fällt. Der Niederschlag wird *später* durch Glühen im Porzellantiegel in Zinkoxyd umgewandelt und als solches gewogen.

Will man direct aus einer Zinkoxydlösung durch kohlensaures Natron das Zink präcipitiren, so hindert Gegenwart von Ammoniaksalzen die vollständige Fällung. Man muss dann einen Ueberschuss von kohlensaurem Natron anwenden und mit diesem zur Trockne verdunsten, um so das Ammoniak zu verflüchtigen. Uebrigens ist es bei Gegenwart von Ammoniaksalzen stets empfehlenswerth, das Zink als Schwefelzink zu fällen.

Selbstverständlich sind bei quantitativer Bestimmung des Zinks die oben beschriebenen Vorsichtsmaassregeln in Anwendung zu bringen, um das gleichzeitige Mitgefälltwerden von Eisen, Mangan und Thonerde zu hindern.

100 Theile Schwefelzink enthalten 67,03 Zn, 100 Theile Zinkoxyd 80,26 Theile Zn.

Nickel und Kobalt.

§. 545. **Wirkung.** Vorläufig liegen keine ernstlichen Besorgnisse vor, dass sie und ihre Präparate zu absichtlichen Vergiftungen dienen sollten. Da aber dieselben zu technischen Zwecken benutzt werden, so könnte doch die Gegenwart des einen oder andern (Nickelmünzen mit ca. 25 % Ni) im Objecte einer gerichtlich chemischen Untersuchung einmal constatirt werden.

Von in der Tecknik benutzten Stoffen, in denen *Nickel* vorhanden, sind namentlich die aus Cu, Zn, Ni zusammengesetzten Legirungen, die wir als *Neusilber, Argentan u. s. w.* bezeichnen, beachtenswerth. Die Frage, ob von Geräthschaften aus diesen Legirungen, oder aus nickelplattirtem Eisen, oder aus reinem Nickel, wie sie jetzt auch im Haushalt verwendet werden, üble Einflüsse erwartet werden können, ist wohl im Allgemeinen zu verneinen, wenn auch zugegeben werden muss, dass Speisemischungen etc. Ni lösen können[2]).

---

[1]) Noch hinzuzufügen wäre, dass das Glühen nicht unnöthig lange fortgesetzt werden darf.

[2]) Ueber ihr Verhalten gegen Essig- und Apfelsäure vergl. Arch. f. Pharm., Bd. 34, p. 282 u. 286. Vom nickelplatirten Eisen zeigte Birnbaum, dass es an 3,5procentigen Essig bei Gegenwart von Kochsalz in der Wärme reichlich, in der Kälte nachweisbare Mengen Nickel abgiebt. Dingler's polyt. Journ., Bd. 249, p. 515 (1883) u. Bd. 250, p. 421.

Es erweist sich Ni ähnlich wie Mangan und andere Metalle von sehr ungleicher Wirkung, je nachdem es per os oder subcutan, oder intravenös angewendet wird [1]).

Kobalt dient besonders zur Bereitung einzelner als Farbe benutzter Gegenstände, zu denen u. a. das bereits beim Zink erwähnte Rinman'sche Grün, aber ferner auch die unter dem Namen des *Zaffer* (Kobaltoxyduloxyd) und der *Smalte* gebräuchlichen Präparate (letztere vorzugsweise ein Kobaltglas, in dem stets Arsensäure angetroffen wird) Beachtung verdienen. Ausserdem ist an die Benutzung einzelner Kobaltoxydulsalze zu *sympathetischer Tinte* hier zu erinnern. In der *Wirkung* schliesst sich Kobalt dem Ni an. Vergl. Orfila's Toxicologie und Hasselt's Giftlehre, Schulz und Geerkens u. A. [2]).

§. **546.** Für die **Trennung des Nickels und Kobalts von organischen Substanzen** können im Allgemeinen die beim Zink erwähnten Gesichtspunkte gelten, nur sind beide Metalle bei Weitem weniger flüchtig als das Zink und kann deshalb die Zerstörung beigemengter organischer Stoffe ohne Furcht durch Einäschern bewerkstelligt werden.

§. **547. Schwefelwasserstoff** fällt aus den Lösungen des Ni und Co, sobald freie Mineralsäuren vorhanden sind, kein Sulfuret. *Gegenwart von geringen Mengen freier Essigsäure hindert die Abscheidung von schwarzbraunem Schwefelnickel und Schwefelkobalt nicht* (Auswaschen mit chlorammoniumhaltigem Wasser, weil sonst Schwefelnickel — was übrigens für den Nachweis des Nickels sehr wichtig ist — wieder in Lösung geht und das Filtrat tiefbraun färbt).

Wenn reichlicher freie Essigsäure vorhanden, könnte die Fällung, namentlich des Nickels, unvollständig bleiben (während Zink noch ziemlich vollständig zur Abscheidung käme). Am besten werden Nickel und Kobalt aus neutraler oder alkalischer Lösung durch

---

[1]) Vom Nickel zeigten Schulz und Geerkens, dass es in grösseren Dosen bei Menschen Brechen errege (namentlich das Chlorür). Hunde und Kaninchen ertragen einmalige ziemlich bedeutende Dosen ohne grossen Schaden. 1 Grm. Acetat tödtet aber Kaninchen durch Magen-Darmentzündung. Vergl. ferner Coppola in Lo Sperimentale Jg. 1885 und Anderson Stuart im Arch. f. exp. Pathol. und Pharm. Jg. 1885 (Bd. 18), p. 151. Ein Hund von 9,35 Kilo Gew. ertrug Nickelsulfat, zu je 0,5 Grm. täglich gereicht, 52 Tage lang ohne Nachtheil. Gaben von 1—1,5 Grm., selbst 3 Grm. bewirkten Durchfall und Erbrechen, die aber bei Rückgang auf 0,5 wieder verschwanden (Riche). Subcutan oder in die Venen gespritzt, bewirkten 0,0625 Grm. Sulfat bei Meerschweinchen schon den Tod unter Convulsionen, krampfhaften Brechbewegungen etc. Auch bei Hunden und Kaninchen wirkte das Salz bei subcutaner oder intravenöser Anwendung sehr giftig (Laborde und Riche — Ch. Ctrbl. Jg. 1888 p. 289). Es bewirkt Convulsionen, Tetanus, Erbrechen, Schwäche, Collaps, Asphyxie (ib. p. 531). Vergl. ferner Rohde Arch. f. Hyg. Jg. 1889, p. 331. Ch. Ctrbl. Jg. 1888, p. 289 und p. 529.

[2]) Siehe auch eine Arbeit von Siegen im N. Repert. f. Pharm., Bd. 22, p. 307 (1873) desgl. Mayençon und Bergeret im Jahresber. d. Pharm., J. 1874 und Azary ib. Jg. 1878, p. 581.

Schwefelammonium gefällt. Die Niederschläge von Schwefelnickel und Schwefelkobalt sind etwas zur Oxydation geneigt. Eine Beimengung von einem dieser Sulfurete beim Schwefelzink würde sich dadurch zu erkennen geben, dass der Niederschlag nicht rein weiss sondern grau und bei irgend grösseren Mengen dunkelgrau bis schwarzgrau gefärbt wäre. In Lösungen von Kalihydrat, Ammoniak, kohlensaurem Ammoniak, Schwefelammonium (Ni s. oben) und Schwefelalkalien sind die Niederschläge nicht löslich. Löslich sind sie aber in concentrirter Salz- und Salpetersäure, auch in mässig verdünnter Schwefelsäure und (Unterschied vom Zink) Cyankaliumsolution.

Die sauren Lösungen enthalten die betreffenden Oxydulsalze; die des Nickels sind grünlich, die des Kobalts röthlich gefärbt. Beim Abdampfen geben sie resp. grünes und rothes Salz als Rückstand. Wird letzterer so weit erhitzt, dass er wasserfrei wird, so geht die grüne Farbe des Nickels in gelb, die rothe des Kobalts in blau über.

§. **548.** Die Lösungen **verhalten sich gegen Reagentien** folgendermaassen:

A. **Nickel.** 1) Alkalihydrate fällen grünes Oxydulhydrat, welches in Ammoniak mit blauer Farbe löslich ist (ähnlich dem Cu), aus seiner Lösung aber durch grössere Mengen Natronlauge wieder gefällt wird (Kobalt wird aus solcher ammoniakalischen Lösung nicht gefällt).

2) Ammoniak und kohlensaures Ammoniak fällen und lösen im Ueberschusse wieder zu blauer Flüssigkeit.

3) Kohlensaure Alkalien fällen hellgrünes basisch kohlensaures Nickeloxydul, welches sie, im Ueberschusse zugesetzt, nicht wieder lösen, welches aber von Ammoniakliquor und Lösungen von kohlensaurem Ammoniak gelöst wird.

4) Gelbes Blutlaugensalz fällt hellgrünen Niederschlag.

5) Cyankalium präcip. apfelgrünes Cyannickel, welches im Ueberschusse des Fällungsmittels löslich ist *und aus dieser Lösung durch Salzsäure wieder gefällt wird* (Co wird durch Salzsäure nicht wieder gefällt). Aus der mit Kalilauge versetzten Cyankaliumlösung wird durch eingeleitetes Chlor Nickel niedergeschlagen (Co nicht). (Siehe auch unter B. 5.)

6) Oxalsäure fällt langsam grünes Oxalat, im Ueberschusse des Fällungsmittels und in Essigsäure schwer löslich, in Ammoniak leicht löslich, beim Stehen an der Luft sich wieder abscheidend (Co scheidet sich nicht oder sehr langsam ab).

7) Unterchlorigsaures Natron fällt aus neutralen Lösungen schwarzblaues Oxydhydrat (bei Gegenwart von kohlensaurem Baryt erst allmählig — Unterschied von Co). Dasselbe ist in Essigsäure, verdünnter Salpetersäure und Aetzammoniakflüssigkeit löslich. — Versetzt man essigsaure Lösungen des Nickeloxyduls mit unterchlorigsaurem Natron, so fällt in der Kälte kein Niederschlag, wohl aber wird Nickeloxydhydrat beim Kochen schwarzblau gefällt. Ist

Co zugegen, so entsteht der Niederschlag (auch der des Ni) erst nach dem Neutralisiren mit Soda.

8) Kaliumsulfocarbonat bringt in sehr verdünnten Nickelsalzlösungen rosenrothe, in concentrirteren braunrothe Färbungen hervor (in 1 cc. noch 0,01 Milligr. Ni. Braun).

9) Die Phosphorsalz- und Boraxperle färben Nickelsalze bei Anwendung der Oxydationsflamme röthlich, Zinn entfärbt die Perle. Mit Soda auf Kohle kann das Nickel zu weissem magnetischem Metallpulver reducirt werden.

10) Wird ammoniakalische Lösung von schwefelsaurem Nickeloxydul dem beim Cu beschriebenen elektrolytischen Versuche (§. 514) ausgesetzt, so wird Ni wie Cu vollständig abgeschieden. (Vergl. Gibbs a. a. O.) Auch Nickel und Kobalt constatiren Mayençon und Bergeret electrolytisch (§. 473. 3 und §. 512. 4). Der mit Chlor behandelte Platindraht wird zum Nachweise des Co auf Papier abgerieben und dann dieses erhitzt, bis die blaue Färbung eintritt. Beim Ni könnte das Papier mit Kaliumsulfocarbonatlösung (8) befeuchtet werden.

B. **Kobalt.** 1) Alkalihydrate geben blauen Niederschlag, der grün, dann blaugrün und roth wird und in Ammoniak löslich ist, dessen Fällung durch Ammoniak und Ammoniaksalze verhindert wird.

2) Ammoniakflüssigkeit erzeugt blauen, grün werdenden Niederschlag, im Ueberschusse zu bräunlicher, später dunkler, endlich an der Luft schön roth werdender Flüssigkeit löslich und aus letzterer Lösung durch Natronlauge nicht fällbar. Salmiak hindert die anfängliche Fällung durch Ammoniak.

3) Alkalicarbonate fällen pfirsichblüthrothes basisches Salz.

4) Kohlensaures Ammoniak verhält sich ebenso, löst aber im Ueberschusse zu röthlich violetter Flüssigkeit; Salmiak hindert die Fällung.

5) Cyankalium fällt bräunliches Cyanür (aus essigsaurer Lösung vollständig), welches sich im Uebermaasse des Fällungsmittels mit grüner Farbe löst. Aus der Lösung wird weder durch Säuren noch Alkalien ein Niederschlag abgeschieden; Ni wird präcipitirt. Auch beim Kochen mit Quecksilberoxyd oder einer Lösung von Quecksilberoxyd in Cyanquecksilbersolution wird Ni als Oxydul abgeschieden. Der Niederschlag wird durch Glühen von anhängendem Quecksilbersalz befreit. Die Methode gestattet eine Trennung von Co (welches unter diesen Umständen nicht präcipitirt wird) selbst für die quantitative Analyse.

6) Gelbes Blutlaugensalz giebt hellgrünen, rothes Blutlaugensalz braunrothen Niederschlag. Setzt man zu einer Kobaltlösung Weinsäure oder Citronensäure, dann überschüssiges Ammoniak und endlich Ferridcyankalium, so nimmt dieselbe intensiv rothbraune Färbung an (nach Skey bei 1 : 60000 erkennbar).

7) Oxalsäure fällt rosarothes krystallinisches Oxalat, in Ammoniakflüssigkeit (bei gleichzeitiger Gegenwart von Ammoniaksalzen), auch in kohlensaurem Ammoniak löslich. Aus den ammoniakali-

schen Lösungen scheidet es sich an der Luft nicht oder doch sehr schwer wieder ab (Unterschied von Ni).

8) Phosphorsaures Natron liefert violettrothen, in Ammoniakflüssigkeit löslichen Niederschlag.

9) Salpetrigsaures Kali im Ueberschusse scheidet bei Gegenwart von etwas freier Essig- oder Salpetersäure gelbes, krystallinisches salpetrigsaures Kobaltoxyd-Kali ab, welches in Salzlösungen und Weingeist schwer löslich ist. Wenn man diese Reaction zur Trennung von Kobalt und Nickel vorgeschlagen hat, so ist daran zu erinnern, dass nach Untersuchungen von Erdmann [1]) auch Nickel unter solchen Umständen ähnlich gefällt wird, falls zugleich Kalk-, Baryt- oder Strontiansalze zugegen sind.

10) Unterchlorigsaure Salze fällen bei Gegenwart von kohlensaurem Baryt *sogleich* schwarzes Kobaltoxydhydrat.

11) Glasflüsse, Borax- und Phosphorsalzperlen werden durch Kobaltsalze schön blau gefärbt. Zinn entfärbt die Perlen nicht.

§. **549.** Wie aus dem Mitgetheilten ersichtlich, ist beim Ni *die Möglichkeit einer* **Verwechslung** *mit Kupfer* vorhanden. Das besprochene Verhalten der salzsauren Lösungen gegen Schwefelwasserstoff gestattet zu unterscheiden.

Vom *Zink* könnte man das Ni durch die in A. 10 angedeutete elektrolytische Methode oder die Methode Wöhler's [2]) trennen. Dieselbe beruht darauf, dass Schwefelzink aus der Lösung des Cyanzink-Cyankaliums durch K^2S gefällt wird, Ni aus der Lösung seines Kaliumdoppelcyanürs nicht. Man versetzt mit reiner Kalilauge im Ueberschusse, fügt Blausäure hinzu, bis die Flüssigkeit wieder klar geworden, dann das K^2S, lässt in mässiger Wärme absetzen, filtrirt, zersetzt das Cyannickelkalium durch Kochen mit Königswasser oder chlorsaurem Kali und Salzsäure und fällt das Nickel mittelst Natronlauge.

Kobalt von Zink lassen sich nach Fresenius und Haidlen trennen [3]). Man versetzt die Lösung mit Cyankalium im Ueberschusse, bis sich der ursprünglich entstandene Niederschlag wieder gelöst hat, kocht, indem man hie und da einen Zusatz von 1—2 Tropfen Salzsäure macht, jedoch so, dass die Flüssigkeit nicht sauer wird. Später mischt man Salzsäure hinzu, kocht, bis das Kobaltidcyanzink gelöst und die Blausäure ausgetrieben ist, versetzt dann mit überschüssiger Natronlauge, kocht, bis die Flüssigkeit klar geworden, und fällt zuletzt das Zn mit H^2S. Aus der durch Salpetersäure fast neutralisirten Lösung fällt man (nach Entfernen des H^2S) mit möglichst neutraler Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul weisses Kobaltidcyanquecksilber, welches, abfiltrirt und bei Luftzutritt geglüht, Kobaltoxyduloxyd liefert.

Von der Trennung des *Nickels und Kobalts* ist auch schon oben die Rede gewesen (§. 548, A. 5).

Wenn eine Verwechselung von Nickel und Kobalt einerseits, und andererseits von Eisen wegen der schwarzen Farbe der Sulfurete stattfinden könnte, so ist die Trennung von Eisensulfuret mittelst Essigsäure möglich. Auch lässt sich das Eisenoxyd nach Zusatz von phosphorsaurem und essigsaurem Natron oder durch Kochen aus der essigsauren Lösung fällen, wobei Ni, Co und Zn im Filtrate bleiben.

---

[1]) Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem., Jg. 3, p. 161.
[2]) Annalen d. Chem. u. Pharm., Bd. 89, p. 376.
[3]) Ibid. Bd. 43, p. 129.

§. **550.** Ueber die **quantitative Bestimmung** des Nickels und Kobalts vergl. Fresenius „Anleitung zur quantitativen Analyse". Beide können aus ihren erwärmten Oxydullösungen bei Abwesenheit von Ammoniaksalzen durch Natronlauge (oder Barytwasser, wenn Schwefelsäure abwesend) als Oxydul gefällt, abfiltrirt, geglüht und gewogen werden. 100 Theile der Niederschläge enthalten 78,62 Theile Metall. (Atomgewicht des Ni und Co gleich.) Das gewonnene Oxydul kann als **Corpus delicti** abgegeben werden.

Eisen.

§. **551. Vergiftungen** mit Eisensalzen mögen oft versucht sein, da einzelne derselben, z. B. *Eisenvitriol*, vom Publikum für schädlicher gehalten werden, als sie sind. Fälle, in denen bei solchen absichtlichen Vergiftungen ein tödtlicher Ausgang beobachtet worden, sind selten. In einzelnen Fällen hat man von zufälligen Vergiftungen durch Eisenpräparate, namentlich *Tinte*, gesprochen, doch ist bei der Mehrzahl dieser Fälle zu wenig Gewicht auf die Frage gelegt, ob es sich hier um eine reine Wirkung des gerbsauren Eisens handelte, oder ob nicht auch andere schädliche Gemengtheile der Flüssigkeit an der Wirkung participirt haben. Im Handel ist Tinte mit beträchtlichem Gehalt an Kupfervitriol nicht selten, ebenso finden sich Phenol, Oxalsäure und Quecksilbersublimat derselben zugesetzt.

§. **552. Wirkung.** Wo Vergiftungen mit Eisenverbindungen bisher angenommen wurden, haben die löslichen Präparate des Eisens, das *schwefelsaure Eisenoxydul*, das *Eisenchlorür* und *Eisenchlorid* dazu gedient. Kein Fall ist bekannt, wo in Wasser unlösliche Eisenverbindungen, *Eisenoxydhydrat*, *Schwefeleisen* (die beide als Antidote gebraucht werden), oder metallisches Eisen Vergiftungen bewirkt haben. Die Aufnahme dieser letzteren ist meistens gleich Null, ja selbst viele löslichen Verbindungen werden bald in unlösliche Formen übergeführt werden, so dass nur ein verhältnissmässig kleiner Theil derselben ins Blut aufgenommen wird. Gut resorbirt werden einzelne organ. Verbindungen des Fe wie Haemol, Haemogallol, Ferratin u. a. Dass nicht ätzende Eisenverbindungen, in grösserer Menge ins Blut injicirt, giftig wirken, ist bekannt. Wenn man beobachtet, dass der bei weitem grösste Theil des dem Körper zugeführten Eisens durch die Faeces aus diesem wieder fortgeführt wird, so ist das durch die Thatsache zu erklären, dass es grossentheils wieder in den Darm abgeschieden wird [1]).

Eine Reaction der löslichen Eisensalze, sowohl der Oxydul- als der Oxydsalze auf die Albuminate ist unverkennbar. Mitscherlich, Bernard und Buchheim erkannten auch, dass im Duodenum die in

---

[1]) Vergl. übrigens Jeannel's Mittheilungen im Journ. d. Pharm. d'Anvers. Jg. 1869, p. 255, Kobert (Intoxicat.) und St. Ptbger Med. Wochenschrift Jg. 1891, No. 9 und 49, Stender „Vertheil. des in giftigen Dosen injicirten Eisens" Diss. Dorpat 1891, Lipski „Ablagerung und Ausscheid. des Eisens" Diss. Dorpat 1893, ferner Arbeiten von Damaskin, Kumberg, Busch, Anselm, Schmul in den „Arbeit. d. Dorpat. pharmacol. Inst." B. 7, 8 und 9.

dem Magen vorhanden gewesenen Oxydulsalze in Oxydsalze übergehen. Im weiteren Verlaufe des Darmes wird Eisen in Schwefeleisen verwandelt und als solches excernirt. Es färbt die Faeces schwarzgrün. Vielleicht dass die nachtheilige Wirkung grosser Dosen löslicher Eisensalze dadurch herbeigeführt wird, dass durch sie auf einmal ein bedeutender Theil der Magenschleimhäute chemisch afficirt wird, insofern sich Eisenalbuminate bilden. Dass Eisen, namentlich nach intravenöser Einführung, eine Zeitlang im Körper localisirt wird, beweisen Arbeiten von Stender, Lipski, Schmul. Namentlich in der Leber, Milz, den Nieren, wird es mikrochemisch erkannt. Es liess sich nachweisen, dass beim Weitertransport des Fe die Leucocythen eine hervorragende Rolle spielen. Lösliche krystalloide Eisenoxydsalze scheinen energischer zu wirken, als diejenigen des Oxyduls. Von denselben ist ausser dem in Technik und Medicin benutzten *Eisenchloride* namentlich das in den Färbereien und Kattundruckereien angewendete *schwefelsaure* und *salpetersaure Salz* beachtenswerth. Dass die löslichen colloiden Eisenoxydverbindungen sehr milde wirken, ist bekannt. Bei dem als Heilmittel benutzten *Eisenjodür* handelt es sich um combinirte Wirkung. Ueber die *Doppelcyanüre* des Eisens war beim Cyan die Rede (§. 115).

§. **553.** Die **Entscheidung der Frage, ob eine Vergiftung mit Eisenpräparaten vorgekommen,** wird chemisch und medicinisch nur dann möglich sein, wenn zugleich sonstige Anhaltspunkte geliefert werden. Die Krankheits-Symptome einer Vergiftung mit Eisen sind wenig ausgesprochen. Der chemische Nachweis des Eisens könnte nur dann von Werth sein, wenn man früh genug zur Vermuthung einer solchen Vergiftung gelangt und Erbrochenes und Faeces zu ersterem zur Disposition stellt oder wenn es mikrochemisch in Leucocyten, Leber, Niere etc. nachgewiesen wurde [1]). Dass Eisen normaler Bestandtheil fast aller Theile des thierischen Körpers ist, dass es fast in allen Nahrungsmitteln des Pflanzen- oder Thierreiches, die wir zu uns nehmen, vorkommt, muss der Chemiker stets im Auge behalten. Den Beweis zu liefern, dass das beobachtete Plus des Eisens nicht zufällig, nicht als Arzneimittel, als Antidot, in den Körper gelangte, liegt oft ausserhalb seiner Competenz.

Da selbst bei grosser Zufuhr von Eisen in den Körper durch den Harn nur geringe Mengen desselben entleert werden, so ist bei vermeintlicher Vergiftung mit Eisen von einer chemischen Untersuchung des Harnes wenig Erfolg zu erwarten. Da ferner, selbst wenn eine Vergiftung tödtlichen Ausgang haben sollte, dieser nicht schnell eintreten wird, so ist auch, wenigstens in vielen Fällen, von einer chemischen Untersuchung des Darmtractus wenig zu hoffen. Die Untersuchungsobjecte, die hier besonders Ausschlag geben können, sind ausser den oben bezeichneten mikrochemisch zu untersuchenden Organen Ueberreste genossener Speisen etc., Faeces und Erbrochenes. Wichtig ist es, wenn man durch Extrahiren oder

---

[1]) Dieselben können aber auch bei einzelnen Krankheiten und nach Anwend. anderer Gifte Fe enthalten (Lipski).

durch Dialyse von Speiseresten, Erbrochenem oder dem Inhalte des Magens mit Wasser noch beträchtliche Mengen des löslichen Eisensalzes ausziehen kann.

§. 554. **Störungen des Nachweises anderer Gifte durch Gegenw. von Fe.** Wenn aus dem Voraufgehenden hervorgeht, wie selten der Gerichtschemiker auf eine Vergiftung mit Eisen stossen wird, so ist doch andererseits hier noch einmal daran zu erinnern, wie ihm fast überall bei seinen Versuchen dieses Metall begegnen wird und wie dasselbe hie und da Unbequemlichkeiten bereiten oder zu Irrthümern veranlassen kann. Schon beim As haben wir solche Unbequemlichkeiten vorgeführt, beim Cu. Zn, Ni, Co haben wir auf Maassregeln aufmerksam gemacht, um einer Verwechslung, resp. einem Verdecktwerden der, jenen Elementen zukommenden, Reactionen durch Eisen vorzubeugen.

§. **555.** Beim Eisen gelingt die **Trennung von organischen Stoffen** nicht immer durch Behandlung mit chlorsaurem Kali. Oft wird besser die Verpuffung oder Verbrennung benutzt. Nur wo viel Ammoniaksalze und viel Chloride anwesend wären, könnte Eisen sich beim Einäschern verflüchtigen.

Haben wir so zerstört, so werden wir im Rückstande das Eisen als Oxyd oder Oxydsalz zu suchen haben. Man löst, wo nöthig, durch Kochen mit concentrirter Salzsäure. Hat man verpufft, so ist der Ueberschuss des Oxydationsmittels vor der weiteren Untersuchung fortzuschaffen.

§. **556. Fällung.** Behandelt man *eine saure Lösung des Eisenoxydes* mit Schwefelwasserstoff, so wird das Oxydsalz zu Oxydulsalz reducirt und dabei der Schwefel abgeschieden. Dass man in manchen Fällen Ursache hat, einen solchen Process zu hindern, habe ich schon beim As (§. 435) hervorgehoben. Da auch aus selbst schwach essigsaurer Lösung Eisen nicht durch H^2S präcipitirt wird, so ist darin ein Mittel zu suchen, Verwechslungen mit Thallium, Kobalt und Nickel und Beimengungen zum Schwefelzink vorzubeugen.

Aus der ammoniakalischen Lösung fällt H^2S (und aus der neutralen Schwefelammonium) alles Fe als grünschwarzes Sulfür. Der Niederschlag oxydirt sich an der Luft leicht, muss deshalb sehr schnell und möglichst unter Luftabschluss abfiltrirt und anfangs mit etwas Schwefelammonium haltendem, später mit ausgekochten Wasser ausgewaschen werden.

§. **557. Reactionen.** Das Eisensulfür ist in Schwefelammonium, in Aetzammoniak und Kalilauge unlöslich, leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren, auch in mässig concentrirter Essigsäure. *Die frisch bereitete* (luftfreie und noch nicht oxydirte) Lösung in HCl oder SO^4H^2 enthält *Ferrosalz* und zeigt gegen Reagentien folgendes *Verhalten:*

1) Alkalien und kohlensaure Alkalien fällen weisse Niederschläge; dieselben nehmen schnell Sauerstoff auf und färben sich durch entstehendes Eisenoxyduloxyd grün, später durch Oxydhydrat braun. Ammoniak fällt nicht vollständig, bei Gegenwart grosser Mengen von Chlorammonium anfangs gar nicht. Kohlensaurer Baryt fällt nicht, auch nicht bei Gegenwart von essigsaurem Kali.

2) Gelbes Blutlaugensalz fällt aus sauren Lösungen weissen, schnell blau werdenden Niederschlag; phosphorsaures Natron aus neutraler Lösung weissen, graublau werdenden Niederschlag.

3) Rothes Blutlaugensalz fällt aus sauren Lösungen sogleich tiefblauen Niederschlag von Turnbull's Blau.

4) Gerbsäure färbt, nachdem partielle Oxydation stattgefunden, blau bis blauschwarz.

5) Goldchlorid wird schon in der Kälte zu metallischem Golde reducirt. Aus salpetersaurem Silber wird ebenfalls Metall abgeschieden. Eine Lösung von übermangansaurem Kali wird durch Lösungen von Eisenoxydulsalzen reducirt und entfärbt (mit Schwefelsäure anzusäuern).

Die Eisenoxydulsalze sind farblos oder (wenn kleine Mengen von Oxydsalz beigemengt sind) grünlich, vorausgesetzt, dass die Säure nicht eine andere Färbung bedingt. Durch Kochen ihrer Lösungen mit freier Salzsäure und chlorsaurem Kali, ebenso mit Salpetersalzsäure und durch Einleiten von Chlor gehen sie in Eisenoxydsalze über. Die Färbung dieser und ihrer Lösungen ist meistens gelb (einige Salze sind im trockenen Zustande farblos, geben aber gelbe Lösungen). Das essigsaure und meconsaure Salz, das Rhodanid und einige andere Verbindungen zeigen in ihren Lösungen tiefblutrothe Färbung. Bei einigen Salzen kann man gelbe und blutrothe Lösungen herstellen, je nachdem man verschieden hohe Temperaturen einwirken lässt.

Eine *Ferridlösung* wird sich gegen Reagentien folgendermaassen verhalten:

1) Alkalien, Ammoniak, kohlensaure Alkalien, kohlensaures Ammoniak, kohlensaurer Kalk und Baryt fällen braunes Eisenoxydhydrat. Chlorammonium verhindert die Fällungen nicht. Weinsäure, auch Eiweiss, verhindern die Fällung durch Alkalien, Ammoniak und kohlensaure Alkalien.

2) Die Wirkung des Schwefelwasserstoffs ist bereits besprochen. Schwefelammonium fällt Eisensulfür und freien Schwefel.

3) Gelbes Blutlaugensalz liefert dunkelblauen Niederschlag (Berlinerblau); freie Oxalsäure, auch weinsaures Ammoniak lösen denselben.

4) Rothes Blutlaugensalz [1]) färbt die Lösung braun, giebt aber anfangs keinen Niederschlag.

5) Rhodankalium färbt bei Gegenwart freier Salzsäure die Lösung blutroth; sie entfärbt sich, sobald durch KHO alkalische Reaction eingetreten. Salzsäure stellt die rothe Färbung wieder her. Oxalsäure verhindert die Reaction des Rhodankaliums. Beim Schütteln mit Aether geht die rothbraune Substanz in diesen über; man kann so noch sehr kleine Mengen, die in grösserer Masse von Flüssigkeit verschwinden würden, sichtbar machen.

6) Lösungen mit etwas freier Salzsäure werden auf Zusatz von

[1]) Die Lösung muss frisch bereitet sein.

essigsaurem Kali oder Ammoniak ebenfalls, aber minder intensiv, rothbraun. Beim Kochen scheiden diese essigsauren Lösungen, namentlich wenn sie verdünnt sind, Eisenoxydhydrat ab. Auch die Lösungen des meconsauren Eisenoxydes sind, wie schon früher erwähnt, blutroth. Salicylsäure färbt violett.

7) Gerbsäure ertheilt neutralen oder schwach sauren Lösungen die bekannte Tintenfärbung, die auf Zusatz von Säure schwindet.

8) Bernsteinsaures Natron fällt aus neutralen Lösungen braunrothen, benzoesaures Natron meist hellbraunen Niederschlag.

Die Eisensalze färben Borax- und Phosphorsalzperlen in der Reductionsflamme bouteillengrün, in der Oxydationsflamme gelb bis gelbroth. Letztere Färbung schwindet beim Erkalten ganz oder theilweise.

Reducirende Stoffe, z. B. met. Zink in schwach angesäuerter Flüssigkeit, ferner schweflige Säure (vergl. oben) reduciren Eisenoxydsalze zu Oxydulsalzen.

Um das in *Organen abgelagerte Eisen in mikrosk. Schnitten aufzufinden*, empfehlen Schneider, Stender, Schmul u. A. zuerst dieselben etwa eine halbe Stunde lang in $1^1/_2$ proc. Lösung von Ferrocyankalium zu bringen, dann aber eine Minute in 0.45 proc. Salzsäure zu legen und mit Wasser abzuspülen (Berlinerblau). Schmul giebt dieser Methode den Vorzug vor der von Quincke und Kunkel empfohlenen Färbung mit Schwefelammon.

§. 558. **Eigenschaften.** Das *metallische Eisen* wird in der Medicin in Form feinen Pulvers, ausserdem auch in Form des „Ferrum hydrogenio reductum“ angewendet. Beide verbrennen an der Luft zu Oxyduloxyd. In verdünnten Säuren, auch organischen, lösen sie sich leicht und selbst von kohlensaurem Wasser wird Eisen aufgenommen. Aetzammoniakflüssigkeit afficirt schnell, indem wahrscheinlich zunächst eine lösliche Oxydulverbindung entsteht, die aber später durch Aufnahme von Sauerstoff zu Oxydhydrat wird.

Eisenoxydul ist sehr unbeständig. Das „*Ferrum oxydulatum nigrum*“ der ältern Pharmacopöen ist im Wesentlichen Eisenoxyduloxyd.

Von Salzen des Eisenoxyduls, die in der Medicin angewendet werden, nenne ich das *basisch kohlensaure Salz* (besonders als Ferrum carbonicum saccharatum oder als Bestandtheil der Vallet'schen Pillen angewendet); dasselbe ist, so wie es benutzt wird, mehr oder minder oxydhaltig; ferner das *milchsaure Eisen*, ein weisslich schwerlösliches Pulver.

Das *schwefelsaure Eisenoxydul* krystallisirt in grünlichen monoklinoëdrischen Krystallen mit 7 Mol. Krystallwasser. Es ist in etwa $1^1/_2$ Theilen kalten Wassers löslich, verwittert an der Luft, oxydirt sich, namentlich in wässriger Lösung, schnell.

Eisenchlorür ist farblos, sehr leicht löslich und sehr geneigt, durch Oxydation grün und später braun zu werden. Es wird als Bestandtheil des „Spiritus sulfurico aethereus martiatus“, auch in Form der Tinctura ferri chlorati angewendet.

Das *Eisenoxyd* ist rothbraun, das *Oxydhydrat* (Ferrum oxydatum hydricum) braun, amorph und dann leicht löslich in verdünnten Säuren, oder krystallinisch und dann schwerer löslich. Sein neutrales *schwefelsaures Salz* (als Ingrediens des Fuchs'schen Antidotes in den Apotheken vorräthig) ist in Wasser löslich. Sein *Phosphat* und *Pyrophosphat* sind in Wasser unlöslich, in Salzsäure löslich. Ich will hier noch auf einige medicinisch ausgenutzte Salze und Doppelsalze des Eisenoxydes hinweisen, in denen Weinsäure oder Citronensäure vorkommen (*Ferro-kali tartaricum, Tartarus ferratus. — Ferrum citricum ammoniatum etc.*) ebenso auf die Ver-

bindungen mit Eiweiss- oder Peptonstoffen. In diesen werden die Reactionen des Metalles durch die vorhandene Säure etc. beeinträchtigt. Soll das Eisen darin dargethan werden, so muss man zuvor durch Verbrennen die organische Substanz zerstören. Die Neigung des *essigsauren Eisenoxydes* (als *Liquor ferri acetici* und *Tinctura martis Klaprothi* angewendet), beim Erwärmen seiner Lösung zu zerfallen, ist schon früher angegeben worden. Auch die jetzt als Medicament gebräuchlichen *colloidalen Formen des Eisenoxydes* und das Eisenoxydsaccharat geben die Reactionen des Eisenoxydes nicht oder nur langsam. Erst wenn man die Solutionen mit Salzsäure erhitzt hat, hört diese Eigenthümlichkeit auf.

Das *Eisenchlorid* bildet metallglänzende Krystallblättchen; wasserhaltig ist es gelb bis gelbbraun, strahlig krystallinisch. Es löst sich in Wasser sehr leicht (wenn nicht schwer lösliches Oxychlorid beigemengt ist), (Liquor ferri sesquichlorati, Oleum Martis); auch in Weingeist ist es auflöslich (Tinctura ferri sesquichlorati), die Lösungen sind braun, verdünnt gelb. Mit dem Chlorammonium giebt es krystallinische Doppelsalze (*Ferroammonium sesquichloratum*).

Die Cyanverbindungen des Eisens und das Jodeisen haben wir bereits in §. 115 ff. und §. 42 behandelt.

§. 559. Die **quantitative Bestimmung** *des Eisens* geschieht meistens in Form von Eisenoxyd. Man sucht sich für dieselbe eine Lösung zu verschaffen, in der keine durch Ammoniak fällbaren Metalle sind und bei der man durch Kochen mit chlorsaurem Kali und Salzsäure alles Eisen oxydirt. Das aus nicht zu concentrirter Lösung bei Gegenwart von Chlorammonium, kochend mit Aetzammoniakflüssigkeit gefällte Eisenoxydhydrat wird schnell mit warmem Wasser durch Decantiren ausgewaschen und auf einem Filter gesammelt, später geglüht, und als Eisenoxyd gewogen. Thonerde und Phosphorsäure, von denen namentlich die letztere wohl selten bei hierher gehörigen Versuchen völlig fehlt, würden mit in den Niederschlag übergehen. Um das Eisenoxyd von ihnen zu befreien, kann man den geglühten Niederschlag mit dem sechsfachen seines Gewichtes reinen entwässerten kohlensauren Natrons innig mengen, die Mischung über der Gebläselampe erhitzen, bis man eine gleichmässig geflossene Schmelze erlangt hat und diese, wenn sie erkaltet, mit Wasser auskochen. In letzterem lösen sich die Phosphorsäure und Thonerde, beide an Natron gebunden, Eisenoxyd bleibt ungelöst. Man kocht mit Wasser, filtrirt, glüht den Niederschlag, der nun reines Eisenoxyd darstellt. 100 Theile Eisenoxyd entsprechen 70 Theilen Fe. Eine Probe des Eisenoxydes kann neben dem durch Blutlaugensalz präcipitirten Berlinerblau als **Corpus delicti** eingereicht werden.

Auch durch Titriren lässt sich das Eisen sehr genau bestimmen. Man reducirt in schwefelsaurer Lösung durch Zink und berechnet die Menge des Eisens aus dem Quantum titrirter Lösung von übermangansaurem Kali, welche nothwendig, um das Oxydul wiederum zu Oxyd umzuwandeln.

Mangan.

§. 560. Vom Mangan scheint, wenigstens was die **Wirkung** der Verbindungen seiner niederen Oxydationsstufen anbetrifft, sich dasselbe wie vom Eisen sagen zu lassen [1]). Vergiftungen mit Manganoxydul- und Manganoxydsalzen an Menschen dürften bisher kaum zur Beobachtung gekommen sein. Durch Versuche an Thieren (Cahn, Wichert, Kobert, Marti,

---

[1]) Ueber Resorption und Assimilation von Manganverbindungen vergl. Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 1884, p. 584 (Ref.), ferner Kobert im Arch. f. exp. Pathol. u. Pharm. Bd. 16, p. 45.

Luchsinger) wurde gezeigt, dass sie vom Darm aus kaum resorbirt werden. Nach Subcutananwendung werden sie durch Galle und Magensaft abgeschieden (Wichert). Cahn beobachtete Abscheidung durch Darm und Niere und konnte in der Leber 0,09—0,17 %, in der Niere 0,33—0,83 % MnO, im Gehirn aber keine wägbaren Mengen nachweisen. Kein Fall ist mir bekannt, wo bei einer gerichtlich chemischen Untersuchung Uebermangansäure als Gift gefunden worden, trotzdem die mannigfache Anwendung, welche einzelne Salze derselben neuerdings erfahren haben, wohl zu Missgriffen Veranlassung bieten könnte. Die Neigung der Uebermangansäure und ihrer Salze sich zu reduciren und andere Stoffe auf Kosten des frei gewordenen Sauerstoffs zu oxydiren, ist eine sehr grosse.

§. 561. Auch das Mangan kann als **constanter Bestandtheil des thierischen Körpers** bezeichnet werden. Ebenso sind Spuren von Mangan in vielen Pflanzen beobachtet, aber in fast allen thierischen und pflanzlichen Organen, in denen Mangan nachgewiesen, ist die Menge viel geringer als die des Eisens gefunden worden.

§. 562. Für die **Abscheidung des Mangans** kann dasselbe gelten, was wir für das Eisen vorgeführt haben. Bei der Präcip. aus alkalischer Flüssigkeit durch H^2S würde auch das Schwefelmangan mitfallen; dasselbe ist noch mehr als Schwefeleisen zur Oxydation geneigt. Die Trennung beider, des Eisens und Mangans, kann nach dem bereits bei Besprechung der quantitativen Bestimmung des Eisens mitgetheilten Principe vorgenommen werden. Man löst den Schwefelwasserstoffniederschlag oder sonstige beide Stoffe enthaltende Massen in Salzsäure, oxydirt das Eisen mit chlorsaurem Kali, fällt Eisenoxydhydrat aus der kochenden salmiakreichen Lösung mittelst geringen Ueberschusses von Ammoniak oder aus der essigsauren Lösung durch Kochen und bestimmt das Mangan im Filtrate. Will man Schwefelammon dazu benutzen, so hat man einen *fleischfarbigen* Niederschlag von Schwefelmangan zu erwarten. Eine Probe dieses Niederschlages kann als **Corpus delicti** vorgelegt werden.

Zieht man es vor, die organischen Stoffe durch Einäschern fortzuschaffen, so kann man in der Asche auch dadurch das Mangan nachweisen, dass man ein kleines Quantum derselben mit etwas Soda und Salpeter im Silbertiegel zusammenschmilzt[1]). Die erkaltete Schmelze muss, wenn nur sehr geringe Mengen von Mangan vorhanden waren, von mangansaurem Salz grün gefärbt sein. Ist die Färbung in Folge grösseren Gehaltes an Mangan intensiv grün, so darf man hoffen, nach dem Lösen der Schmelze in Wasser und Zusetzen von etwas Salpetersäure die Flüssigkeit violettrothe Farbe annehmen zu sehen (Uebermangansäure). Kocht man einen Theil der Asche mit Salpetersäure und setzt dann Bleisuperoxyd hinzu, so wird, wenn durch Kochen das aus den Chloriden frei gewordene Chlor ausgetrieben worden, ein Ueberschuss des Bleisuperoxydes Uebermangansäure bilden, welche an der schön rothvioletten Farbe, die sie der überstehenden Flüssigkeit ertheilt, leicht erkennbar wird. Auch die aus Schwefelmangan mit Salpeter- oder Schwefelsäure dargestellte Lösung giebt beim Kochen mit überschüssiger Salpetersäure und Bleisuperoxyd obige Reaction.

§. 563. Von sonstigen wichtigen **Reactionen** der Mangan(oxydul)-lösungen will ich noch folgende hervorheben:

1) Alkalien fällen weisses Oxydulhydrat, an der Luft schnell braun werdend. Ammoniak fällt unvollständig und bei Gegenwart von viel Chlorammonium anfangs gar nicht.

2) Kohlensaure Alkalien fällen weisses basisch kohlensaures Manganoxydul. Kohlensaurer Baryt fällt nicht.

3) Gelbes Blutlaugensalz fällt weissen Niederschlag.

---

[1]) Glas- und Porzellangeräthe sind zu vermeiden, da diese selbst meist Mangan enthalten.

4) Rothes Blutlaugensalz giebt braunen Niederschlag.

5) Unterchlorigsaure Salze und Chlor geben bei Gegenwart von Alkalien fast schwarz gefärbtes Mangansuperoxyd.

Die Borax- oder Phosphorsalzperle wird durch Mangan amethystfarben.

Die Salze des Manganoxyduls sind farblos oder blassröthlich, falls nicht die Säure eine andere Färbung bedingt. Man hat in der Medicin hie und da das *schwefelsaure Salz* und das *Chlorür*, auch Peptonate etc. benutzt.

Das **Manganoxyd** ist eine sehr schwache Salzbasis und seine Salze werden leicht reducirt. Es wird durch Kali aus seinen Lösungen braun gefällt. Die Lösungen der Salze sind meist deutlich roth gefärbt.

Das **Mangansuperoxyd** ist schwarz, es löst sich nicht in Wasser; in verdünnter warmer Salzsäure löst es sich unter Entwickelung von Chlor, in concentrirter warmer Schwefelsäure unter Abscheidung von Sauerstoff.

Es ist mehr wie fraglich, ob die Vergiftung in Glasgow, von welcher bei Christison (a. a. O.) die Rede ist, wirklich durch diesen schwerlöslichen Stoff veranlasst worden.

Die **Uebermangansäure** und ihre Salze sind durch die intensive violettrothe Färbung ihrer Lösungen und durch den Umstand ausgezeichnet, dass sie bei Gegenwart freier Säuren durch reducirende Agentien sehr leicht entfärbt, (weil zu Oxydulsalz umgewandelt) werden. Durch organische Substanzen werden sie bei Abwesenheit von Mineralsäure oft zunächst grün, weil sie vorübergehend zu mangansaurem Salz werden. Später tritt oft brauner Niederschlag von Hyperoxydhydrat ein.

Bei einer Vergiftung mit Uebermangansäure würde man wohl kaum hoffen dürfen, auch nur Spuren von dieser Säure unverändert aufzufinden. Es muss daher genügen, einen bedeutenden Mangangehalt chemisch nachgewiesen zu haben und es muss dieses Factum mit den Vergiftungssymptomen und dem Ergebniss der Section zusammengefasst werden. Bei der letzteren darf man erwarten, den Theil der Gewebe, welcher mit Hypermanganat in Berührung kam, braun gefärbt zu finden. Die Färbung erklärt sich aus dem Vorhandensein von Hyperoxyd, welches durch Reduction entstanden. — Die wichtigste Verbindung der Uebermangansäure ist das *Kalisalz.*

§. **564.** *Ueber die* **quantitative Bestimmung** *des Mangans* ist einzusehen Fresenius „Anleitung zur quant. Analyse“.

Man kann bei Abwesenheit von Co, Ni, Zn die Bestimmung des Mangans in dem Filtrate vornehmen, aus welchem man bei Gegenwart überschüssigen Salmiaks das Eisenoxyd mittelst Ammoniak präcipitirte (§. 559). Dieses Filtrat giebt auf Zusatz von Schwefelammonium den schon besprochenen Niederschlag von Schwefelmangan (Magnesia bleibt in Lösung). Die Vorsichtsmaassregeln, unter denen derselbe gesammelt werden muss, sind bereits früher angedeutet. Wird der Niederschlag, nachdem er genügend ausgewaschen worden, in Schwefelsäure gelöst und diese Lösung unter den beim Kadmium angegebenen Cautelen mit kohlensaurem Natron gefällt, das kohlensaure Manganoxydul gut ausgewaschen und geglüht, so hinterbleibt Manganoxyduloxyd. 100 Theile desselben enthalten 72,05 Theile Mn.

Chrom.

§. **565.** Von **Verbindungen** dieses Elements sind hier nur *die Säure* und deren Salze beachtenswerth [1]). In der Technik

---

[1]) Vergiftungen mit Kaliumchromat sind in der Pharm. Zeitschr. f. Russland, Jahrg. 1, p. 156 u. Prager Vierteljschr. f. Med. Bd. 81, p. 37 (1877), solche mit Bichromat in der Union pharm. Vol. 23, p. 21 (1882), im Corresp. d. Württemberg. Med. Ver. Bd. 50, p. 38 (1880), Ugeskrift vor Laeger. Jg. 1880, in The Lancet Jg. 1879, II, p. 464 und Med. Times. Jg.

werden vorläufig vorzugsweise *das neutrale und zweifach chromsaure Kali und Natron, der chromsaure Kalk und Baryt, das neutrale und basische chromsaure Blei* (siehe Blei), *Eisenchromat* (Sideringelb) und ammoniakalische Lösung von *chromsaurem Kupfer* angewendet, Bleichromat ist als Farbe von Confituren beobachtet (Galippe). Vergl. auch §. 490.

§. **566.** Ueber die **Wirkung**, die Art der **Resorption** der Chromsäure und ihrer Salze ist Folgendes bekannt. Im Ganzen steht bei der grossen Neigung der Chromsäure, sich zu desoxydiren, wie bei der Uebermangansäure eine bedeutende Oxydations- und Aetzwirkung zu erwarten, die sich denn auch durch die Entzündungserscheinungen, die im Verlaufe des Darmkanales auftreten, beweisen lässt. Das saure Kalisalz wirkt minder energisch als die freie Säure. Im Baryt- und Bleisalze combinirt sich die Wirkung der Säure mit derjenigen der Basis. Das weniger heftig wirkende neutrale chromsaure Kali ist als Brechmittel angewendet. Chromsäure hat man als Aetz- und Desinfectionsmittel benutzt, doch hat man Medicinalvergiftungen, welche auf rasche Resorption von der Wundfläche aus hindeuten, beobachtet (v. Mosetig). Ueber die Zufälle, welchen Arbeiter bei der Fabrikation der Chromate ausgesetzt sind, vergl. Delpech und Hillaire (Annal. d'Hyg. publ. Ser. 2, 1876, Nr. 91, p. 1, Nr. 92, p. 193), Hillaire und Laborde in Progr. méd. 5. Ann. p. 386 u. 387.

Bei einer versuchten Vergiftung mit chromsauren Verbindungen wird meistens die rothe oder gelbe Farbe derselben das Gelingen des Verbrechens hindern. Dieselbe wird auch als Anhaltspunkt für die chemische Untersuchung dienen können, wenn Objecte, denen sie in obiger Absicht beigemengt sind, oder Erbrochenes, in denen sie anwesend, vorgelegt werden. Haben solche Verbindungen bei längerem Aufbewahren der verdächtigen Substanz bereits eine Zersetzung erfahren, so dürfte sich diese durch die grüne oder braune Farbe der entstandenen Chromoxydcombinationen zu erkennen geben. Ob es gelingen wird, bei Vergiftung in Magen und Darm noch Chromsäure als solche aufzufinden, ist zweifelhaft, jedenfalls wird man das Reductionsproduct derselben, Chromoxyd, beobachten. Häufig ist bei Vergiftung mit Chromaten Albuminurie und Nierenentzündung beobachtet [1]). Jaillard hat eine partielle Abscheidung

---

1877, N. 1426, p. 447 beschrieben. — Vergl. übrigens auch Husemann's Toxicologie, in der von acht anderen Fällen die Rede ist. Vergiftung mit Chromsäurelösung v. Wardner im Med. and surg. Report. T. 20, p. 362. Ch. Ctrbl. Jg. 1889, N. 6. — D. Ges. vom 5. Juli 1887 bezeichnet Chromfarben als giftig, gestattet aber Chromoxyd und in einzelnen Fällen Bleichromat (s. b. Blei).

[1]) Vergl. Gergens im Arch. f. exper. Pathol. u. Pharm. Bd. 6, p. 148, Weigert im Arch. f. pathol. Anatomie, Bd. 72, p. 254, Ebstein im Deutschen Arch. f. klin. Med., Bd. 28, p. 144, Bruck Ungar. Ztschr. f. Heilkunde, Jg. 1877 und Mezosi ibid., ferner Pander „Beitr. zur Chromwirkung". Diss. Dorpat 1887 (hier auch über Wirk. der Chromoxydverbindungen und Lit.).

der Chromsäure durch den Harn gesehen, Kieser nach Vergiftung mit Bichromat relativ am meisten Chrom im Magen, Darm und den Nieren gefunden. Auch in der Leber soll es zurückgehalten werden. Nach Subcutananwendung scheint Chromsäure durch die Darmschleimhaut secernirt zu werden. Im normalen Zustande des Thierkörpers findet sich in ihm keine Chromverbindung.

§. **567. Nachweis.** Die Verbindungen des Chroms, die hier in Frage kommen, werden bei Behandlung des zu untersuchenden Objectes mit chlorsaurem Kali und Salzsäure in Chromchlorid umgewandelt. Letzteres ertheilt unter den hiebei obwaltenden Umständen der Flüssigkeit eine grüne Farbe. Verbindungen, wie das in der Malerei (namentlich Glas- und Porzellanmalerei) angewendete geglühte Chromoxyd, welches ganz unwirksam ist, werden durch Salzsäure etc. nicht, Guignets Grün nur theilweise, gelöst. Um ersteres von Anfang an auszuscheiden, ist es räthlich, die eben bezeichnete Zerstörungsmethode anzuwenden. Beim Verpuffen mit salpetersauren Alkalien, das im Uebrigen durchaus empfehlenswerth, würde jenes Chromoxyd in lösliches, gelbes chromsaures Salz, und beim Einäschern fraglicher Objecte würden die chromsauren Verbindungen und meist auch die Salze des Chromoxydes in unlösliches Chromoxyd übergehen.

§. **568. Fällung.** Die Chromchlorid enthaltende Flüssigkeit giebt, so lange sie freie Mineralsäuren oder auch nur freie Essigsäure enthält, mit H^2S keinen Niederschlag. Aus alkalischer Lösung fällt Schwefelammonium graublaues *Oxydhydrat.* Letzteres ist in kalter Kali- und Natronlauge zu grüner oder röthlicher Flüssigkeit (auch in Aetzammoniakflüssigkeit wenigstens partiell zu röthlicher Flüssigkeit) löslich (Unterschied von Fe und Mn etc.). Solche Lösungen scheiden beim Erhitzen mehr oder minder vollständig das Chromoxydhydrat wieder ab. Wird der durch Schwefelammonium hervorgerufene Niederschlag in Schwefel- und Salpetersäure gelöst, so erhält man grüne Lösungen, welche nach längerem Aufbewahren oft bläulichroth werden, indem die grüne amorphe Modification des Salzes in die violette krystallinische übergeht.

§. **569. Reactionen.** Die Lösungen des *Chromoxydes* geben:

1) Mit Alkalien und kohlensauren Alkalien graugrüne Niederschläge von Oxydhydrat resp. basischem kohlensaurem Salz, im Ueberschusse von Alkali löslich, aus der Lösung durch Kochen fällbar. Weinsäure verhindert obige Fällung. Ammoniak fällt ebenfalls und löst theilweise auf, letztere Lösung scheidet aber beim Erhitzen das Chromoxydhydrat wieder ab. Kohlensaurer Baryt fällt das Chromoxydhydrat vollständig.

2) Bleisuperoxyd, mit der alkalischen Lösung des Chromoxydes digerirt, färbt gelb, die klar abgegossene Flüssigkeit, mit Essigsäure angesäuert, lässt gelben Niederschlag von chromsaurem Blei fallen (Trennung von Eisen etc.). Der Rückstand von Chromoxydlösungen, nach dem Verdunsten des Wassers mit chlorsaurem Kali oder Salpeter erhitzt, giebt ebenfalls gelbes chromsaures Salz.

Vor dem Löthrohre in der Borax- oder Phosphorsalzperle erhitzt, färben Chromoxydverbindungen diese schön dunkelgrün.

Gelingt es aus irgend einem Objecte der Untersuchung durch Digestion mit Wasser, verdünnten Alkalilaugen (auch chromsaures Blei ist, wie oben bemerkt, in diesen löslich) *Chromsäure* oder ihre Salze auszuziehen, so können diese folgendermaassen erkannt werden:

1) Mit Schwefelsäure und Alkohol, ebenso SO^2 etc. erhitzt, werden sie reducirt zu *grünem* schwefelsaurem Chromoxyd. Salzsäure reducirt, indem Chlor resp. Chromacichlorid entweicht. Mischt man den erst bezeichneten Auszug mit Schwefelwasserstoffwasser, so wird Schwefel abgeschieden und die Lösung wird grün. Schwefelammonium fällt braunes Superoxyd oder grünblaues Oxydhydrat und scheidet Schwefel ab.

2) In neutraler oder schwach saurer Lösung fällt essigsaures Blei gelb. Der Niederschlag ist in Kali löslich. Hat man durch Digestion mit Kalilauge ursprünglich chromsaures Blei in Lösung gebracht, so wird es aus dieser Lösung durch Neutralisiren derselben mit Essigsäure wieder abgeschieden. Aus neutralen Lösungen fällt auch Chlorbaryum *hellgelben*, salpetersaures Silber rothbraunen, in Salpetersäure und auch in Ammoniakflüssigkeit löslichen, salpetersaures Quecksilberoxydul dunkelrothen, salpetersaures Quecksilberoxyd heller rothen Niederschlag, beide in Salpetersäure löslich.

3) Wasserstoffsuperoxyd färbt vorübergehend blau, die blaue Substanz kann durch Schütteln mit Aether in diesen übergeführt werden. Die Reaction gelingt auch, wenn man die Chromsäurelösung mit ätherischer Wasserstoffsuperoxydlösung behandelt.

4) Lösungen, welche freie CrO^3 enthalten (etwas übersch. H^2SO^4 schadet dabei nicht), färben darüber geschichtete Guajactinctur (1 : 100) blau. Schüttelt man mit Chloroform, so nimmt dieses den blauen Farbstoff auf (1 : 80 000 aber nicht nur für CrO^3 beweisend).

5) Nach Bunge werden Campecheholzauszüge — soweit verdünnt, dass sie fast farblos erscheinen — beim Erwärmen rosa, dann beim Kochen mit CrO^3 blauviolett (1 : 60 000, aber nicht immer zuverlässig).

§. 570. **Eigenschaften**: *Chromsäure* krystallisirt in rothen Nadeln, welche dichroistisch, hygroskopisch, in Wasser sehr leicht löslich sind. Ihre Salze sind gelb, roth oder orange, häufig die neutralen Salze gelb, die sauren orange gefärbt.

Das *neutrale Kalisalz* krystallisirt isomorph dem schwefelsaurenKali. Es ist citronengelb, wird beim Erhitzen roth, beim Erkalten wieder gelb. In etwa 2 Theilen kalten Wassers, leichter in heissem, ist es löslich. Auf Zusatz von Säuren wird seine gelbe Lösung orange. Das *zweifach saure Kalisalz* krystallisirt in wasserfreien, orangefarbenen, *triklinischen* Tafeln, es ist in 9—10 Theilen kalten Wassers löslich. Die wässrige Lösung wird auf Zusatz von Basen gelb (neutrales Salz). Die *Natronsalze* sind leichter lösl. als die entsprechenden Kaliverb.

Neutrales chromsaures Blei (Chromgelb) ist schön gelb gefärbt, in Wasser unlöslich, beim Kochen mit Kalilauge, wie gesagt, löslich. Beim Erhitzen für sich schmilzt es und erstarrt beim Erkalten als braune, strahlig krystallinische Masse. Mit Alkohol und Salzsäure gekocht, ent-

steht grüne Lösung von Chromchlorid und weisser krystallinischer Niederschlag von Chlorblei.

Das im Handel vorhandene Salz enthält oft schwefelsaures Blei.

Ein *basisches Salz* wird als *Chromroth*, ein anderes unter dem Namen *Chromorange* als Malerfarbe benutzt. Beide sind in Wasser unlöslich, in Kalilauge löslich. Ihre Reaction gegen Alkohol und Salzsäure entspricht der des Chromgelbs. Chromgelb mit Berlinerblau gemengt wird mitunter als Chromgrün oder grünes Ultramarin verkauft.

Will man eine *Butter* darauf prüfen, ob sie etwa mit Chromgelb gefärbt worden, so hat man sich zu erinnern, dass bei Behandlung mit Aether die letztbezeichnete Farbe ungelöst bleibt.

Als **Corpus delicti** wäre, wo möglich, eine Probe des Bleiniederschlages der Chromsäure und ein Theil des Chromoxydes einzureichen.

571. Ueber die **quantitative Bestimmung** *des Chroms* vergl. Fresenius „Anleitung zur quant. Analyse".

Dieselbe kann geschehen, indem man Chromoxydhydrat durch Ammoniak aus seinen nicht zu concentrirten und auf 100° C. erhitzten Lösungen fällt. Die Flüssigkeit wird so lange auf der angegebenen Temperatur erhalten, bis sie farblos geworden. Der Niederschlag wird anfangs durch Decantiren, später auf dem Filter von anhängenden Stoffen befreit, getrocknet und stark geglüht. 100 Theile des hinterbleibenden Rückstandes von wasserfreiem Chromoxyd enthalten 68,62% Cr.

§. **572. Uranverbindungen** haben bisher nicht zu Vergiftungen gedient, sind aber sehr giftig. Einzelne derselben werden in der Technik (Glasfabrikation, Photographie) benutzt. Leconte hat einige Versuche mit dem Chlorür und dem salpetersauren Uran an Thieren angestellt, nach denen namentlich das letztere als irritirendes Gift bezeichnet werden kann[1]). Weitere Versuche beschreibt Woroschilsky[2]). Uranverbindungen werden vom Magen schwer (bei intacter Mucosa nicht) resorbirt. In's Blut injicirt, scheinen sie durch Nieren und Darmschleimhaut secernirt zu werden.

Von den Verbindungen des Urans sind die oxydulhaltigen sehr unbeständig, zur Oxydation geneigt; die der UrO^3 entsprechenden sind meist gelb oder grünlich gefärbt; oft fluoresciren[3]) sie grünlich. Die in Wasser löslichen Verb. (mit NO^3H, HCl, Essigsäure) geben mit Kali- und Natronhydrat, auch mit den kohlensauren Salzen dieser Basen gelbe Niederschläge. Auch kohlensaurer Baryt und kohlensaures Bleioxyd fällen gelb. Kohlensaures Ammoniak fällt und löst, im Ueberschusse zugesetzt, wieder. Die Lösung scheidet beim Erhitzen gelben Niederschlag ab. Durch das Verhalten gegen kohlensaures Ammoniak wird Trennung vom Eisenoxyde möglich. Oxalsäure und phosphorsaures Natron fällen gelbe Niederschläge, Kaliumeisencyanür rothbraunen, Galläpfelauszug dunkelbraunen, Rhodankalium keinen Niederschlag. Einige Verb. der UrO^3 bräunen Curcumapapier. Durch Zn und HCl werden sie zu Oxydul reducirt.

Schwefelwasserstoff desoxydirt die Oxydlösungen zu grünem Oxydul, bewirkt aber keinen Niederschlag. Schwefelammonium fällt anfangs chocoladebraunes Oxysulfuret, das aber bald schwarz wird.

Der Phosphorsalz- und Boraxperle wird durch Uranoxyd grüne Farbe und Fluorescenz ertheilt.

---

[1]) Gazette médic. Jahrg. 1854.

[2]) „Wirk. d. Urans". Diss. Dorpat 1889 (Lit.-Angaben). Nach D. Ges. vom 5. Juli 1887 sind Uranfarben gesundheitsschädlich.

[3]) Lösungen der UrO^3-Verb. haben 3 Absorpt.-Bänder nahe F, die der Oxydulsalze Bänder in Grün und Gelb, beide in Violett Verdunkelungen.

Aluminium.

§. **573.** Auch **Aluminiumpräparate** haben bisher selten zu Vergiftungen mit tödtlichem Ausgange Veranlassung gegeben, trotzdem einzelne derselben, z. B. *schwefelsaure Thonerde* und *die Doppelverbindungen derselben* (namentlich Kali- und Ammoniakalaun), ebenso die *essigsaure Thonerde* und das *Aluminiumchlorid* neben Al selbst häufig in der Technik angewendet werden. Der stark zusammenziehende Geschmack, den die löslichen Verbindungen, um die es sich hier vorzugsweise handelt, besitzen, der Umstand, dass bei innerlicher Anwendung grösserer Mengen von löslichen Thonerdeverbindungen meist bald Erbrechen eintritt und dass erst verhältnissmässig grosse Mengen bedeutendere Störungen im Organismus veranlassen, geben für obige Thatsache genügende Erklärung.

§. **574.** Die **Wirkung**[1]) der löslichen Thonerdeverbindungen scheint z. Th. auf ihrer Verwandtschaft zu den Albuminaten zu beruhen, mit denen sie sich zu in Wasser unlöslichen, im Ueberschusse von Eiweiss und Thonerdesalz aber löslichen Verbindungen combiniren. Die Entzündungserscheinungen, die Thonerdesalze im Magen hervorrufen können, scheinen sich bis zur Gastroenteritis steigern zu können. Längerer Gebrauch kleiner Mengen jener Verbindungen verursacht chronischen Darmkatarrh. Hydratische und wasserfreie Thonerde und die unlöslichen Salze derselben scheinen, ohne nachtheilige Wirkung, auch in grossen Mengen ertragen zu werden, das Metall aber kann auch von verdünnten Säuren gelöst werden.

§. **575.** Bei **Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure** auf Gemenge von Thonerdeverbindungen und organischen Stoffen erhält man das Aluminium als Chlorid in Lösung. Die unwirksame geglühte Thonerde und die Silicate derselben würden bei dieser Gelegenheit nicht oder nur theilweise in Lösung gelangen.

§. **576.** Der Lösung wird durch **Schwefelwasserstoff,** falls freie unorganische oder organische Säuren zugegen sind, nicht verändert. Aus der durch Ammoniak neutral gemachten Flüssigkeit fällt Schwefelammonium *weisses Thonerdehydrat,* welches letztere *in Kalilauge löslich ist* und durch diese von beigemengtem Mangan- und Eisensulfuret getrennt werden kann. Auch in verdünnter Schwefelsäure, in Essig, Salz- und Salpetersäure ist dies Thonerdehydrat löslich, in Ammoniak unlöslich.

§. **577.** Der Zerstörung mit chlorsaurem Kali etc. dürfte **Einäschern** vorzuziehen sein, wenn nicht sehr grosse Mengen von Salmiak zugegen sind. Man findet die Thonerde in der Asche und kann sie aus derselben durch längeres Kochen mit Salzsäure ausziehen. Die so gewonnene Lösung wird, um die mitaufgenommene

---

[1]) Vergl. Siem „Ueber die Wirk. des Aluminiums und Berylliums". Diss. Dorpat 1886.

Kieselerde unlöslich zu machen, zunächst wieder zur Trockne gebracht, der Rückstand wieder mit Salzsäure ausgezogen. Aus der Lösung in Salzsäure wird nach Zusatz von Chlorammonium die Thonerde in der beim Eisen beschriebenen Weise mittelst Ammoniak gefällt. Die Trennung von zugleich präcipitirtem Eisenoxyd wird durch Glühen mit kohlensaurem Natron, wie dies ebenfalls bereits beim Eisen (§. 559) besprochen worden, ausgeführt. Die durch Auskochen der Schmelze dargestellte Flüssigkeit enthält Thonerdenatron. Ist Phosphorsäure vorhanden, so geht auch diese in Lösung, beeinträchtigt aber die folgenden Reactionen nicht. Die Lösung der Schmelze muss beim Neutralisiren mit Salzsäure weisses Thonerdehydrat (eventuell phosphorsäurehaltig) fallen lassen, welches bei Ueberschuss der Salzsäure leicht gelöst wird. Diese Lösung, sowie die oben durch Lösen des Thonerdehydrates in Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure dargestellten Solutionen müssen folgende **Reactionen** zeigen:

1) Mit Alkalien erfolgen weisse Niederschläge, die im Ueberschusse leicht löslich sind (Unterschied von Eisenoxyd). Beim Kochen der Alkalilösungen mit überschüssigem Chlorammonium entsteht weisser Niederschlag von Thonerdehydrat (Unterschied von Zn).

2) Ammoniak, kohlensaures Ammoniak, Schwefelammonium und kohlensaure Alkalien fällen weisses Thonerdehydrat [1]), welches im Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslich, in Kalilauge aber löslich ist. Der Niederschlag von Thonerdehydrat entlässt, getrocknet und geglüht, sein Wasser; die erhaltene wasserfreie Thonerde wird, mit einer Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul befeuchtet und dann vor dem Löthrohre erhitzt, schön blau. Weinsäure verhindert die Fällung durch Ammoniak. Verh. beim Kochen mit Acetaten wie beim Eisenoxyd (§. 557. 6).

3) Eine neutrale Lösung der Thonerde giebt mit Cochenilletinctur [2]) eine schön carminrothe Flüssigkeit, die ihre Farbe auf Zusatz von Essigsäure nicht verliert, mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure aber in Orange übergeht.

§. 578. **Alaun als Zusatz zum Mehl** ist häufiger beobachtet. Es handelt sich hier, insofern man einer als Nahrungsmittel dienenden Substanz schlechterer Qualität das Ansehen einer besseren ertheilen will, um eine Fälschung, die nicht geduldet werden kann. In der Asche eines solchen Brodes muss sich Thonerde nach den eben besprochenen Methoden nachweisen lassen. Eine andere Methode, die Hadow (a. a. O.) aufgestellt hat, besteht darin, dass man eine Probe des verdächtigen Brodes 12 Stunden lang in verdünnter wässriger Abkochung von Campecheholz unter Zu-

---

[1]) Vergl. hierüber Luckow's Angaben im Journal f. prakt. Chem., Bd. 90, p. 411. Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem., Jg. 3, p. 366.

[2]) 3 Grm. gepulverte Cochenille auf 250 cc. einer Mischung von 3—4 Vol. destillirten Wassers und 1 Vol. Alkohol. Vergl. über die Reaction Luckow's Angabe im Journ. f. prakt. Chem., Bd. 84, p. 424, und namentlich ebendort Bd. 90, p. 399 (Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem., Jg. 1, p. 386, und Jg. 3, p. 362). Siehe auch Rimmington im Pharm. Journ. and Trans. Vol. 9. N. 420, p. 41 und Welborn ib. N. 428, p. 181.

tritt von Luft schwimmen lässt. Es soll dann das alaunhaltige Brod eine Purpurfarbe angenommen haben, das alaunfreie nur oberflächlich orangeroth werden. 5,7 Grains auf 1 Pfund Brod will Hadow so erkannt haben.

Horsley hat eine modificirte Anwendung dieses Verfahrens in Vorschlag gebracht. Er bringt das Brod in eine Mischung von Wasser, 2 cc. einer conc. Lösung von Ammoniumcarbonat und ca. 2 cc. einer Tinctur aus 8 Grm. Campecheholz und 150 Grm. Holz- oder Weingeist. Nach 5 Minuten langem Verweilen legt man das Brod auf eine Platte zum Trocknen. Alaunhaltiges Brod nimmt dann innerhalb einiger Stunden blaue Farbe an, ebenso eisenhaltiges (kupferhaltiges grüne). Einige Tropfen Essigsäure lassen die blaue Färbung des eisenhaltigen Brodes in schmutzig weiss, die des alaunhaltigen in rosenroth bis röthlichgelb übergehen. Auch ein mit verdünnter Essigsäure bereiteter Auszug (einstündiges Digeriren) giebt, nachdem Ammoniumcarbonat zugesetzt worden, mit der Campechetinctur blaue Färbung, während in derselben das Eisen durch Schwefelnatrium dargethan werden kann[1]). Auch in 1proc. alkoh. Alizarinlösung wird Alaunbrod nach Schumacher roth.

Auch zum **Klären des Weines** wird der Alaun missbraucht. Um zu untersuchen, ob einer Weinsorte von diesem Salze zugesetzt worden, wird eine Probe derselben verdunstet, der Rückstand eingeäschert und die Asche mit Salz- oder Salpetersäure extrahirt. Man filtrirt, kocht mit überschüssiger Kalilauge, filtrirt nochmals und versetzt das Filtrat mit Chlorammonium, wodurch Thonerdehydrat gefällt wird. Romei und Sestini haben so noch $^1/_{1000}$ und weniger dargethan. Man vergesse nicht, dass Spuren von Al. auch normal in Weinsorten vorkommen.

§. **579.** Bekanntlich ist Thonerde bisher *nicht als* **normaler Bestandtheil des thierischen Körpers** *anerkannt worden*. Auch in den meisten Nahrungsmitteln, die der Mensch dem Pflanzenreiche entnimmt, hat man nur Spuren derselben entdeckt. In einzelnen Lycopodien (complanatum) und auch in einigen essbaren Pilzen hat man mehr Thonerde mit Sicherheit nachgewiesen. Dieser Umstand giebt uns ein Recht, dort, wo sich bei einer gerichtlich chemischen Untersuchung bedeutendere Mengen der Thonerde finden, auf diese unser Augenmerk zu concentriren. Allerdings bleiben der Zufälligkeiten, unter denen in ganz unschuldiger Absicht Aluminiumverbindungen in den Organismus gelangen, viele (thonhaltige Erde, rothe Cochenillefarbe der Conditoren). Auch hier kommt es wieder besonders darauf an, in welcher Form dies Aluminium zugeführt worden. Die Vorversuche würden uns schon Anhaltspunkte für die Ansicht verschaffen können, ob dieses in unlöslicher und unschädlicher Form in den Körper gelangte. Sollten sie uns aber die Gewissheit geben, dass das Aluminium in löslicher Form in den Körper gelangte, sollte die Section Facta geliefert haben, aus denen auf eine grössere Affection der Schleimhäute des Tractus geschlossen werden kann, so würden wir allerdings Veranlassung haben, die Aufmerksamkeit der Behörde auf die gefundene Thonerde zu lenken. In diesem Falle wird auch wiederum eine **quantitative** Bestimmung am Platze sein.

§. **580**. Wie das Eisenoxyd, so kann auch die Thonerde aus den kochenden mit Chlorammonium versetzten Lösungen mittelst Ammoniak oder Natrium-(Ammonium-)acetat gefällt werden (§. 556). Ist Eisenoxyd gemeinschaftlich mit der Thonerde vorhanden, so ist der Weg, wie beide zu trennen sind, ebenfalls bereits (§. 559) angedeutet. Vortheilhaft ist es in diesem Falle zunächst durch Wägen die Summe der vorhandenen Thonerde und des Eisenoxydes festzustellen und die Thonerde aus der Differenz beider Wägungen zu be-

---

[1]) Arch. f. Pharm., Bd. 3 (3 R.), p. 33 (1873). Vergl. auch Buchner's Bemerkungen im N. Repert. f. Pharm., Bd. 21, p. 183 (1872).

rechnen. — Ist zugleich Phosphorsäure zugegen, so wird diese durch die Schmelzmethode mit Soda mit der Thonerde vom Eisenoxyd getrennt. Man muss dann in der thonerde- und phosphorsäurehaltigen Flüssigkeit auch noch Phosphorsäure bestimmen. Ist Thonerde in nicht grösserer Menge als etwa dem 20fachen der Phosphorsäure zugegen, so versetzt man die Natronlösung mit Salzsäure bis zur sauren Reaction, giebt Weinsäurelösung und dann Ammoniak bis zur alkalischen Reaction hinzu. Die Flüssigkeit muss klar bleiben, aber auf Zusatz von Magnesiamixtur einen Niederschlag von (nicht ganz reiner) phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia geben. Letzterer wird nach 24 Stunden abfiltrirt, mit ammoniakhaltigem Wasser (1 Theil Liq. Ammonii caust. und 20 Theilen Wasser) ausgewaschen, wieder in etwas Salzsäure gelöst, mit 2—3 Tropfen Weinsäurelösung versetzt und mit überschüssigem Ammoniak gefällt. Geglüht, giebt dieser Niederschlag pyrophosphorsaure Magnesia mit 63,96 % Phosphorsäure. (Vergl. §. 64 ff.)

Sind sehr geringe Mengen von Phosphorsäure vorhanden, dann ist es besser, die Natronlösung (in der aber keine Kieselsäure sein darf) mit Salpetersäure stark anzusäuren, mit molybdänsaurem Ammoniak zu fällen. Das phosphormolybdänsaure Ammoniak wird in Ammoniak gelöst und aus dieser Lösung, nachdem ein Theil des Ammoniaks (aber nicht Alles) mit Salzsäure neutralisirt worden, Phosphorsäure durch Zusatz von Magnesiamixtur als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt.

§. 581. **Eigenschaften.** Der *Alaun* krystallisirt in farblosen Krystallen des regulären Systems mit 24 Mol. Krystallwasser. Er ist in 7—8 Theilen kalten (20°) und bedeutend weniger kochenden Wassers löslich. Die Lösungen schmecken süsslich zusammenziehend, sie reagiren sauer. Schon unter 100° giebt Alaun einen Theil des Krystallwassers ab, bei 300° wird er wasserfrei und unlöslich. Ein theilweise vom Krystallwasser befreiter Alaun wird als „*Alumen ustum*“ benutzt; derselbe ist weiss, sehr poröse, noch stärker adstringirend als gew. Alaun.

Alaun ist ein Bestandtheil des „*Cuprum aluminatum*“ (Lapis divinus), das aus Kupfervitriol, Alaun, Salpeter und Camphor zusammengeschmolzen wird.

Der *Ammoniakalaun* (Alumen ammoniacale) theilt fast alle Eigenschaften des Kalialauns und wird demselben auch in der Praxis oft substituirt. Er entlässt bei starkem Erhitzen schwefelsaures Ammoniak und entwickelt, mit Kalilauge oder Aetzkalk erhitzt, Ammoniakgas.

Die *essigsaure Thonerde* wird nur in Lösungen angewendet. Dieselben sind farblos, schmecken stark adstringirend und zersetzen sich beim Erhitzen, namentlich leicht, wenn sie verdünnt sind, indem Thonerdehydrat abgeschieden, Essigsäure frei wird.

§. 582. Sollte in einer **exhumirten Leiche** viel Thonerde nachgewiesen werden, so hätte man die Frage aufzuwerfen, ob nicht essigsaure Thonerde angewendet worden, um die Fäulniss derselben zu verlangsamen. Als **Corpus delicti** könnte man bei einer Vergiftung mit Aluminiumverbindungen eine Probe der gewonnenen Thonerde vorlegen.

Thallium.

§. 583. Die *giftigen* **Wirkungen** *der Thalliumverbindungen* sind von Marmé[1]) ausser Zweifel gestellt. Repräsentanten der verschiedensten Thierklassen, auch Pflanzen, sah er unter Einfluss kleiner Dosen der Thalliumverbindungen zu Grunde gehen. In Form der leichter löslichen Salze wirkten bei Kaninchen 0,04—0,06 Grm., subcutan und in die Venen injicirt, und 0,5 Grm. vom Magen aus tödtlich, bei Hunden resp. 0,15 Grm. und

[1]) „Göttinger gelehrt. Nachrichten“, 1867, Aug. 14, No. 20.

0,5—1,0 Grm. Aeusserliche Application bewirkt keine Störungen; Gewöhnung des Organismus findet nicht statt, sondern das Gift gehört zu den cumulativen. Die Wirkungen treten nicht so schnell als bei den Quecksilberpräparaten ein, sie sind theils örtliche (Röthung und Schwellung der Magen- und Darmschleimhaut, auch Blutaustretungen und vermehrte Schleimabsonderung), theils entferntere (Blutungen in den Lungen, Hämorrhagien auf dem Herzen etc.). Auf die Herzthätigkeit wirkten Verbindungen des Thalliums nicht so energisch wie die des Kaliums, aber nach Luck[1]) stärker als die des Bleies. Eiweiss und Blutfarbstoffe, auch Fette, scheinen durch Thalliumsalze nicht verändert zu werden. Nach der Einführung der letzteren in den Körper werden sie ziemlich schnell in allen Organen nachweisbar. Eliminirt werden sie grösstentheils durch den Harn, später auch durch die Faeces, in die das Thallium durch die Galle und Darmschleimhaut gelangen mag. In letzterer fand es sich schon 3 bis 5 Minuten nach subcutaner Injection, eben so schnell im Harne. Auch in der Milch, der Thränenflüssigkeit, im Schleime der Mundhöhle, der Trachea, des Magens (deshalb auch im Erbrochenen) und im Liquor Pericardii fand es sich sowohl nach subcutaner Anwendung, wie nach Einführung in den Magen. Die Abscheidung durch den Harn vollendet sich, wie nach dem Gesagten zu erwarten steht, nur langsam, oft erst nach drei Wochen. Ablagerung von Tl findet man im Muskelfleische (Luck), in der Leber, Milz, Niere, in den Haaren, Nägeln etc. (Jones).

§. **584.** Den **Nachweis des Thalliums**, wo es nur in geringer Menge zu erwarten ist, besorgt Marmé so, dass er die salzsauren Auszüge der Körpertheile etc. (auch wohl die mit Salzsäure und chlorsaurem Kali zerstörte Masse) dem Einflusse der Electrolyse aussetzt. Die als Polenden dienenden Platindrähte (sowohl die Kathode wie die Anode nehmen von dem Metalle auf, häufig die letztere mehr als die erstere) bringt er in die Flamme und untersucht spektroskopisch. Aus 100 cc. Harn hat er so noch vom billionsten Theile eines Grm. Thalliumreaction erhalten. Hätte ich grössere Mengen zu erwarten, so würde ich als Polenden Platinplatten benutzen und von diesen später durch Lösen in verdünnter Schwefelsäure das niedergeschlagene Thallium fortnehmen. Nach Beseitigung der überschüssigen Säure wird das wieder in Wasser gelöste Sulfat die charakteristischen Niederschläge mit Salzsäure (käsig weiss), Platinchlorid, Jodkalium (gelb), Kaliumchromat, Schwefelammonium (schwarzbraun) liefern. Der Niederschlag mit letzterem Reagens ist in Cyankaliumsolution unlöslich.

Bor.

§. **585.** Der in der Neuzeit so häufig gewordene Gebrauch von **Borpräparaten** (Borsäure, Borax=pyroborsaures Natron, chloroborsaures Natron, Barmenit) in Antisepticis und Conservesalzmischungen machen es neben dem Umstand, dass Borpräparate jetzt wieder häufiger als Medicament gebraucht werden (Borcitrate des Mg, Boraxweinstein, Borsalicylsäure, Borglycerin), wohl wünschenswerth, auch über jene hier einige Worte zu sagen.

§. **586.** Ueber die **Wirkungen** des Bor liegen eine Anzahl von Arbeiten von Schlenker, Forster, Hogner u. A.[2]) vor, welche beweisen, dass Bor in gewissen Verbindungen und Dosen giftig wirkt. Von anderer Seite (Vigier, Wildner, Gaucher, Liebreich u. A.) wird wieder behauptet, dass Borsäure, Borax etc. ohne Bedenken längere Zeit eingenommen und deshalb zum Conserviren von Nahrungsmitteln benutzt werden könnten. Es ist schwer, angesichts dieser Widersprüche zu einem abgeschlossenen Urtheil

---

[1]) „Beitr. z. Wirk. des Thalliums". Diss. Dorpat 1891 (Lit. Nachw.).

[2]) Ich verweise in Betreff der Lit. vorzugsweise auf Kobert „Intoxicat." und die neueste Arbeit von Farć in der Sem. Méd. Novemb. 1894.

über diese Frage zu kommen und es bleibt zunächst nichts anderes übrig, als auf erstere hier hinzuweisen. Dass immer Verunreinigungen von Borverbindungen die Ursache von Erkrankungen gewesen sind, ist nicht anzunehmen.

§. 587. Unsere *analytischen Hilfsmittel zum* **Nachweis des Bors** lassen noch vieles zu wünschen übrig. Nur wo es schon in etwas grösserer Menge und ziemlich einfachen Verbindungsformen vorliegt, ist der letztere leicht. Für das Aufsuchen in Mischungen mit organischen Substanzen sind Fehlerquellen schwer zu vermeiden. Als solche bezeichne ich vorzugsweise:

1) dass Borsäurehydrat schon mit Wasser- und Alkoholdämpfen flüchtig ist, wenn HCl zugegen ist (darum ist die Zerstörung mit HCl und $KClO^3$ nur mit Vorsicht zu verwerthen),

2) dass beim Einäschern Chloride enthaltender Bormischungen gleichfalls Bor verflüchtigt werden kann,

3) dass die meisten Niederschläge, welche Borsäure mit Metallsalzen (Ba, Ca, Mg, Ag etc.) giebt, nicht sehr schwerlöslich, dass manche derselben durch Massenwirkung des Wassers zersetzt werden und einige in der Lösung anderer Salze (NH^4Cl) leichtlöslich werden.

So mag es vielleicht noch das Beste sein, Mischungen org. Subst. mit Borverbindungen bei Gegenwart von Soda und Salpeter zu verpuffen und dann im Rückstande die Borsäure aufzusuchen.

§. 588. **Eigenschaften.** Borsäure ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht lösl., auch in Alkohol löslich und letztere Lösung verbrennt (Zusatz von Schwefelsäure, wenn man Borate untersuchen will) mit *grüner* Flamme (im Spectrum namentlich 4 Linien in Gelb, Grün und Blaugrün, deren Mitte nach Lecocq = 581, 548 — linkes Band —, 544, 519).

Borsäure färbt ferner, wenn man ihre Lösungen (oder Mischungen von Borat und verd. HCl) auf Curcumapapier eintrocknen lässt, dieses rothbraun. Kalilauge verändert letztere Färbung in schwarzblau.

In den *Lösungen der Borate* bewirkt:

1) Chlorcalcium einen weissen in NH^4Cl lösl. Niederschlag. Auch $BaCl^2$ und $MgCl^2$ fällen in etwas concentrirteren Lösungen,

2) Eisenchlorid fällt gelben Niederschlag,

3) Silbernitrat präcipitirt weiss, ebenso Bleinitrat etc.

§. 589. Will man Borsäure etc. in *Milch* und anderen **Nahrungsmitteln** nachweisen, so übergiesse man die Asche resp. den Verpuffungsrückstand (§. 587) mit Salzsäure und prüfe mit Curcumapapier, besser, indem man unter Zusatz von Curcumatinctur austrocknet und dann den Rückstand mit Alkali behandelt.

§. 590. Schon seit langer Zeit weiss man, dass Borsäure in einigen **Pflanzen** (Maesa picta) neuerdings auch, dass sie in Obstarten, in Erbsen, Mais, im Weinstock etc.) vorkommt oder vorkommen kann, ja man darf wohl annehmen, dass man eine recht weite Verbreitung (z. B. in Meerpflanzen) würde constatiren können, wenn uns nur nicht die Erkennung kleiner Quantitäten so grosse Schwierigkeiten machte.

§. 591. Zur **quantitativen Bestimmung** empfiehlt Rosenbladt die Borsäure mit SO^4H^2 und Methylalkohol in Methylborat umzuwandeln, dieses in eine Lösung von Ammoniumcarbonat zu destilliren, später letztere Lösung unter Zusatz einer bekannten Menge von Magnesia auszutrocknen, zu glühen und aus der Gewichtszunahme der MgO die Borsäure zu berechnen[1]).

---

[1]) Vrgl. auch Hefelmann Ztschr. f. anal. Chem. Jg. 1894, p. 370.

Gifte der alkalischen Erden und Alkalien.

Allgemeine Bemerkungen.

§. **592.** Die **Wirkungen** der hierher gehörigen Gifte müssen auf verschiedene Ursachen zurückgeführt werden. Beim Baryum und Kalium können wir, wie bei den meisten bisher besprochenen Metallen, von giftigen Eigenschaften sprechen, welche dem Metalle als solchem zukommen und die sich überall erkennen lassen, wo lösliche Verbindungen desselben in grösserer Menge in's Blut kommen. Bei anderen hierher gehörigen Stoffen ist, wenn sie giftig wirken, die Ursache in den Verbindungsverhältnissen zu suchen. Wir haben hier namentlich auch mit Stoffen zu thun, bei denen die stark basischen Eigenthümlichkeiten eine ätzende Wirkung auf den Thierkörper bedingen (Alkalien, alkalische Erden und Carbonate der Alkalimetalle), oder die insofern, als sie Träger giftiger Stoffe (Säuren) sein können, oder als sie im Körper chemische Zersetzungen erfahren, bei denen sie als Quelle schädlich wirkender Stoffe auftreten (lösliche Sulfurete der hierher gehörigen Metalle), uns interessiren.

§. **593.** Ueber die **Nachweisung** dieser Gifte lassen sich wenig allgemeine Gesichtspunkte aufstellen. Für die Baryum-Verbindungen gelten im Ganzen noch die Regeln, die für die bisher besprochenen Gifte beobachtet worden. Es genügt in vielen Fällen, gezeigt zu haben, dass grössere Mengen einer löslichen Verbindung im Untersuchungsobjecte vorhanden. Eine Ermittelung der Form, in der das Gift vorliegt, ist zwar wünschenswerth, aber selten absolut nothwendig. Anders ist es bei den ätzenden Alkalien etc. Sollte hier die Vergiftung wirklich festgestellt werden, so müsste das Gift als solches abgeschieden werden, weil eben eine ganze Menge von Verbindungen (auch löslichen) des betreffenden Metalles unschädlich sind. Damit, dass wir einmal grosse Mengen von Kochsalz, oder milch- und phosphorsaurem Natron im Darme eines Gestorbenen dargethan, haben wir keine Vergiftung durch Aetznatron bewiesen. Selbst wenn die Vergiftungssymptome und die Section eine solche Todesursache ergeben haben, bleibt obiger chemische Nachweis immer etwas fast Nebensächliches. Aehnlich ist es, wenn z. B. eine Vergiftung mit Schwefelalkalien ermittelt werden soll. Die metallische Grundlage dieser Verbindungen interessirt uns nicht mehr und minder als etwa die Säure, die in einem zur Vergiftung benutzten löslichen Kupfersalze vorhanden war. Die Hauptsache ist, dass wir ein lösliches Sulfuret isoliren.

Durch Schwefelwasserstoff wird keines der hierher gehörigen Metalle aus seinen Lösungen präcipitirt.

Baryum.

§. **594.** Von **Baryumpräparaten**, welche einmal zu einer Vergiftung dienen könnten, sind vorzugsweise das *Chlorbaryum* und der *salpetersaure Baryt*, beide in Wasser löslich, beachtenswerth. Auch der *Aetzbaryt*, das *Schwefelbaryum* und der *kohlensaure Baryt* (Witherit), der bekanntlich trotz seiner Unlöslichkeit in Wasser als Rattengift gebraucht wird, sind hier zu nennen. Der *schwefelsaure Baryt*, der als Ausgangspunkt für die Darstellung anderer Baryumpräparate und als das am häufigsten in der Natur gefundene Baryumsalz genannt werden muss, ist in Wasser und Säuren unlöslich und erfährt im Darme keine Resorption. Vergiftungen mit Barytsalzen sind häufiger vorgekommen [1]).

§. **595.** Ueber die **Wirkung** der Barytverbindungen [2]) wissen wir, dass kleine Mengen derselben ohne Nachtheil ertragen werden, während grössere Quantitäten Störungen hervorrufen, bei denen man häufig die Symptome eines Intestinalkatarrhs unterscheidet. Sehr grosse Dosen lassen den Tod mitunter schon nach 1—2 Stunden eintreten. Die Vergiftungserscheinungen bestehen in localen Reiz des Darmtractus und der nervösen und muskulären Bewegungsapparate des Darmes, der Hirnkrampfcentren (Krämpfe, Lähmungen) etc.; Störung der Contractionsfähigkeit der Muskeln, Verlangsamung der Herzthätigkeit etc. (vergl. Kobert „Intoxicat.“). Die Section ergab in einigen Fällen Entzündung im Darme und Hyperämien des Hirn und der Hirnhäute, des Herzens und der Meningen. Bei der grossen Verwandtschaft, welche Baryt zur Schwefelsäure besitzt und der grossen Schwerlöslichkeit des schwefelsauren Baryts, war es wahrscheinlich, dass ein Theil der Baryumsalze im Körper zu Sulfat umgewandelt werde [3]). Neumann injicirte frisch gefälltes Baryumsulfat in die Jugularvene von Kaninchen, ohne dass diese starben. 14 Tage nach der Injection war das Blut frei von Baryum, letzteres aber in Leber, Milz, Nieren, Knochenmark, nicht in Muskeln, Nebennieren, Thymus, Gehirn abgelagert. Auch im Harn war es nicht nachweisbar. Baryumchlorid veranlasste

---

[1]) Hager's Centralhalle, Jahrg. 1868, No. 5 und Med. Press and Circ., Jg. 1869, Novemb., No. 25. Selbstmord mit Baryumcarbonat beschrieb Seidel in der Vierteljschr. f. ger. Med. N. F. Jg. 1877 u. 1880, Vergiftung durch Mehl, welchem Baryumcarbonat beigemengt war, Reinecke ib. Jg. 1878. Siehe ferner Reinhardt im Arch. f. Pharm. Jg. 1874, p. 426 und Bary „Beitr. zur Baryumwirkung“. Diss. Dorpat 1888. Ogier und Locquet 1891, Vergift. mit $BaCl^2$.

[2]) Siehe Boehm im Arch. f. exp. Pathol. u. Pharm., Jg. 1874, Bd. 3 und Sommer „Beitr. z. Kenntn. der Baryumwirkung“. Würzburg 1890. Nach D. Ges. vom 5. Juli 1887 sind Baryumfarben gesundheitsschädlich, doch ist Anwendung von schwefelsaurem Baryt für manche Fälle gestattet.

[3]) Vergl. Onsum in Virchow's Archiv, Bd. 28, p. 233, Cyon Arch. f. Anat. und Phys. Jg. 1866, p. 196 und Neumann im Arch. f. ges. Phys., Bd. 36, p. 576.

(0,1—0,4 Grm. bei Kaninchen) in den Knochen Baryumablagerungen; Ba wurde grossentheils durch die Faeces, aber auch durch den Harn aus dem Körper entfernt, was auch Bary bestätigt. Auch im Speichel war es aufzufinden (Neumann).

Dass wir Aussicht haben, bei einer Vergiftung mit Barytverbindungen Proben derselben noch anderorts als im Darmtractus aufzufinden, hat Tidy wahrscheinlich gemacht. Er fand bei Kaninchen, welche einer Chlorbaryumvergiftung schnell erlagen, auch in der Leber und im Harne Baryum. — In *Leichen* würde sich das Baryum noch sehr lange darthun lassen, doch müsste der Beweis geliefert werden, dass dasselbe nicht zufällig in dieselben gelangte (Baryt in manchen natürlichen Kalksteinen[1]), in Ackererden, Mineralwässern etc.).

§. **596.** Bei der **chemischen Untersuchung** auf Baryt ist ebenfalls die Verwandtschaft desselben zur Schwefelsäure in's Auge zu fassen. Haben wir z. B. organische Gemenge mit chlorsaurem Kali und Salzsäure zerstört, so kann zunächst die im Objecte fertige oder entstehende Schwefelsäure sich eines Theiles oder des ganzen vorhandenen Baryts bemächtigt haben und es wird oft kaum eine Spur des Barytsalzes in Lösung gelangen. (Schwefelsaure Salze als Antidot bei Barytvergiftungen.) Der schwefelsaure Baryt würde in der Flüssigkeit als weisser Niederschlag gefunden werden, den man durch Filtration abtrennt. Nur derjenige Antheil des Baryts, der keine Schwefelsäure binden konnte, wird im Filtrate als Chlorbaryum vorhanden sein.

§. **597.** **Fällung.** Schwefelsäure fällt den Baryt als *weissen Niederschlag*, der auch in verdünnter Salzsäure fast unlöslich ist. Möge man nun auf solche Weise den Baryt nachgewiesen haben oder nicht, immer bleibt es aus den vorher entwickelten Gründen wünschenswerth, den bei Behandlung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure unlöslich gebliebenen und abfiltrirten Theil weiter auf Baryt zu untersuchen.

Am besten ist es, den in dem Chlorgemische unlöslichen Theil, nachdem er abfiltrirt und ausgewaschen worden, zu trocknen und im Platinschälchen einzuäschern, die Asche mit rauchender Salpetersäure zu mischen und noch einmal zu glühen. Der Rückstand wird dann mit der vierfachen Menge kohlensauren Natron-Kalis[2]) gemengt, das Gemisch zum Schmelzen erhitzt. Die erkaltete Masse giebt an Wasser schwefelsaures Alkali und den überschüssigen Antheil des

---

[1]) Namentlich muss darauf hingewiesen werden, dass jetzt häufig *Strontiumpräparate* in der Industrie angewendet werden (Zuckerfabrik), die Baryum beigemengt enthalten und dieses in Speisen etc. bringen. In Frankreich hat man schon 1892 darauf aufmerksam gemacht, dass beim Gypsen des Weines oft Strontiumsulfat benutzt werde, durch das der Wein baryumhaltig werden könne.

[2]) Gemisch aus 13 Theilen trockner reiner Pottasche und 10 Theilen entwässerter reiner Soda.

kohlensauren Natron-Kalis ab. Der Baryt bleibt als kohlensaures Salz ungelöst, welches man in verdünnter Salzsäure löst. Nach dem Verdunsten wird der Rückstand von Chlorbaryum (der in starkem Alkohol unlöslich sein muss) wieder in etwas destillirtem Wasser aufgenommen. Diese Lösung muss folgende **Reactionen** zeigen:

1) Ein Tropfen derselben muss mit Schwefelsäure, auch mit schwefelsauren Salzen (namentlich mit Gypswasser und wässriger Lösung von schwefelsaurem Strontian) einen weissen, in verdünnter Salzsäure unlöslichen Niederschlag geben.

2) Kieselfluorwasserstoffsäure muss einen weissen krystallinischen Niederschlag liefern,

3) Kohlensaures Ammoniak weissen Niederschlag,

4) Saures chromsaures Kali gelben, in Essigsäure unlöslichen Niederschlag.

Chlorbaryum färbt die Leuchtgas- oder Wasserstoffflamme schön grün und liefert das bekannte Baryumspectrum. Etwas trocknes Chlorbaryum auf eine Porcellanplatte gestreut, dann mit Alkohol übergossen und der Alkohol entzündet, färbt die Flamme grün.

Will man versuchen, ob im Untersuchungsobjecte noch lösliche Barytsalze vorhanden sind, so kann man mit Wasser, später auch, um den kohlensauren oder etwa im Objecte entstandenen phosphorsauren Baryt mit zu berücksichtigen, mit so viel verdünnter Salzsäure, dass gerade deutlich saure Reaction vorhanden, ausziehen (dialysiren). Der Auszug kann später mit kohlensaurem Ammoniak versetzt, der entstehende weisse Niederschlag abfiltrirt und nachdem er ausgewaschen worden, wieder in Salzsäure gelöst werden. Der Rückstand der zur Trockne verdunsteten Salzsäurelösung müsste die oben beschriebenen Reactionen geben.

Vermuthete man eine Vergiftung mit *Aetzbaryt* und hätte man (nach beobachteter alkalischer Reaction) Grund anzunehmen, dass noch unzersetztes Gift vorhanden, so könnte man einen Extractionsversuch mit Alkohol machen. Der Verdunstungsrückstand des Alkoholauszuges, in Wasser aufgenommen, müsste alkalisch reagiren und beim Einleiten von Kohlensäure einen weissen Niederschlag von kohlensaurem Baryt geben, der, wie früher gesagt, weiter untersucht werden muss.

Man kann als **Corpus delicti** ein Pröbchen Chlorbaryum und etwas schwefelsauren Baryt einreichen.

§. 598. Bei der Untersuchung auf Baryt wäre eine **Verwechselung mit Strontian** möglich, von dessen Verbindungen man weiss, dass sie nicht so giftig wirken. Als Unterscheidungsmerkmale können folgende dienen:

1) Das schwefelsaure Salz des Strontiums ist etwas weniger schwer löslich als das des Baryums. In den concentrirten wässrigen Lösungen des ersteren bringt Chlorbaryum einen Niederschlag hervor. Gypswasser soll durch Strontiumsalze erst allmählig getrübt werden.

2) Kieselfluorwasserstoffsäure und saures chromsaures Kali bringen in Strontiumlösungen keinen Niederschlag hervor.

3) Chlorstrontium ist in Alkohol löslich, und diese Lösung verbrennt mit prachtvoll carmoisinrother Farbe. (Auch $SrBr^2$ wird in heissem Alkohol aufgenommen). Chlorbaryum (und $BaBr^2$) löst sich nicht. Chlorstrontium, in der Leuchtgas- oder Wasserstoffflamme verflüchtigt, macht diese carmoisin und liefert dabei das bekannte Spectrum.

§. 599. Weniger ist eine **Verwechselung des Baryts mit Kalk** zu befürchten, da das schwefelsaure Salz dieser letzteren Erde weit leichter

löslich ist als der schwefelsaure Baryt und da es namentlich von verdünnter warmer Salzsäure leicht aufgenommen wird. Eine solche concentrirte heisse Salzsäurelösung setzt beim Erkalten oft einen Theil des schwefelsauren Kalks in *weissen Krystallen* ab. In der über jenen Krystallen befindlichen Flüssigkeit bringt Chlorbaryum sofort reichlichen weissen Niederschlag hervor. Der schwefelsaure Kalk (und Strontian) wird beim (12stündigen) Maceriren mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak in kohlensauren Kalk (resp. Strontian) umgewandelt, schwefelsaurer Baryt bleibt fast unverändert[1]). Zur Unterscheidung von Baryt und Kalk können noch folgende Reactionen dienen:

1) Chlorcalcium löst sich in Alkohol leicht und färbt dessen Flamme orangeroth, ebenso die Wasserstoff- und reine Leuchtgasflamme (Bestätigung durch das Spectrum). Auch salpetersaurer Kalk ist in Alkohol löslich (salpetersaurer Baryt und Strontian nicht). Auch in heissem Amylalkohol löst sich CaN^2O^6 (SrN^2O^6 und BaN^2O^6 nicht).

2) Kieselfluorwasserstoffsäure fällt Kalksalze nicht.

3) Schwefelsaurer Kalk ist in unterschwefligsaurem Natron löslich, schwefelsaurer Baryt nicht[2]).

§. **600. Eigenschaften:** *Chlorbaryum* krystallisirt in farblosen, tafelförmigen Krystallen, die erst bei 100° ihr Krystallwasser abgeben. Es ist bei 15° C. in etwas über 2 Theilen Wasser löslich. Die Lösung reagirt neutral. Auf Zusatz von Salzsäure und Salpetersäure scheidet sie Krystalle von Chlorbaryum resp. Nitrat ab, die sich im Ueberschusse von Wasser wieder lösen.

Salpetersaurer Baryt krystallisirt ebenfalls in farblosen Krystallen, die in etwa 12 Theilen kalten und 3—4 Theilen siedenden Wassers löslich sind. Aus seiner (neutral reagirenden) Lösung wird er ebenfalls durch Salz- und Salpetersäure krystallinisch gefällt.

Kohlensaurer und schwefelsaurer Baryt sind sehr schwer löslich in Wasser, ersterer löst sich aber in verdünnter Salz- und Salpetersäure, letzterer nicht. Kohlensaurer Baryt giebt beim Glühen seine Kohlensäure ab und wird zu *Aetzbaryt*, der in Wasser und Alkohol löslich ist. Die Lösung in Wasser giebt blättrige Krystalle (mit 8 Mol. Krystallwasser), die sich wieder in 20 Theilen (15° C.) kalten und 3 Theilen kochenden Wassers lösen, alkalisch reagiren, aus der Luft Kohlensäure absorbiren. *Schwefelbaryum* ist in Wasser lösl. und entwickelt mit Säuren H^2S.

§. **601.** Die **quantitative Bestimmung** *des Baryums* kann man bei Abwesenheit von Strontium in der salzsauren Lösung durch Fällung mit verdünnter Schwefelsäure ausführen. Der gefällte schwefelsaure Baryt wird nach 12stündigem Absetzen abfiltrirt und ausgewaschen. Kalk bleibt unter diesen Umständen, wenn er nicht in ungewöhnlich grosser Menge vorhanden war, in der Lösung. Um sicher zu sein, kann man den Niederschlag auf dem Filter mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron auswaschen. Der Niederschlag wird geglüht, mit etwas starker NO^3H später nochmals erhitzt. 100 Theile schwefelsauren Baryts entsprechen 65,67 Theilen Baryt oder 58,8 Theilen Baryum.

---

[1]) Vergl. H. Rose in Poggendorff's Annalen, Bd. 95, p. 286, 299 u. 427.

[2]) Vergl. Diehl in Annal. für Chem. u. Pharm., Bd. 79, p. 30. — Das unterschwefligsaure Natron lässt sich auch, wie bereits früher gesagt, anwenden, um schwefelsaures Bleioxyd von schwefelsaurem Baryt zu trennen. Ersteres wird durch den Schwefelwasserstoff schwarz, durch Ammoniumtartrat gelöst, letzteres nicht.

Giftige Verbindungen der Alkalien und des Calciums.

§. 602. Die **Alkaliverbindungen** nehmen, wie schon §. 592 angedeutet, unsere Aufmerksamkeit von verschiedenen Gesichtspunkten aus in Anspruch. Unter Hinweis auf das dort gesagte, erinnere ich nochmals an die stark ätzende Eigenschaft der sogenannten *Alkalihydrate*, an die milder wirkenden *kohlensauren Salze der Alkalien*, auch an die basisch *kieselsauren Salze* (Wasserglas) und *Sulfurete* (die aber auch als Quelle für Schwefelwasserstoff Beachtung verlangen). Auch der Aetzkalk, der bekanntlich mit Mehl gemischt als Rattengift benutzt wird, wäre hier zu nennen. Endlich, und das gilt vorläufig namentlich von den Verbindungen des Kaliums, haben Versuche dargethan, dass ein übergrosses Quantum einzelner derselben — *Salpeter*, *chlorsaures Kali* [1]) — in den Magen gebracht, giftig wirkt, dass aber namentlich schon verhältnissmässig kleine Quantitäten der Kalisalze dort, wo sie direct in's Blut oder subcutan injicirt werden, die allerbedenklichsten Zustände (Verminderung der Herzthätigkeit und Respiration etc.), ja den Tod herbeiführen können [2]), während das Natronsalz derselben Säure oft in recht beträchtlicher Menge auf letzterem Wege dem Körper zugeführt werden darf. (Ueber *Natriumnitrit* vergl. §. 55).

Wir müssen zugestehen, dass, falls mit Ausnutzung dieser Erfahrungen ein Verbrechen versucht und später nachgewiesen werden sollte, vorläufig uns die Chemie im Stiche lassen dürfte.

§. 603. Bei **Vergiftungen mit Salpeter**, den man per os in den Körper gebracht hatte, hat man den Tod häufiger unter Erscheinungen der Gastroenteritis eintreten sehen. Doch ist uns von Chevallier ein Fall beschrieben worden, bei welchem unter zahlreichen Stuhlgängen der Tod schnell erfolgte, aber „keine Magenbeschwerden" und keine Unregelmässigkeiten des Pulses beobachtet wurden [3]). Sicher ist, dass in solchen Fällen häufiger ein Theil des Salpeters durch Erbrechen aus dem Körper geschafft wird, der grössere Theil aber wird sehr schnell von den Magenwandungen aufgesogen, fast ebenso schnell durch die Blutkörperchen aufgenommen und später durch die Niere wieder abgeschieden. Thatsache ist auch, dass nach Genuss von Salpeter ein beträchtlicher Theil der Salpetersäure sich wiederum im Harne auffinden lässt [4]) und dass sie hier zum Theil als

---

[1]) Ueber das salpetersaure Natron wissen wir, dass es in bei weitem grösserer Menge vertragen wird.

[2]) Vergl. hierüber Guttmann's Mittheilungen in der Berl. klin. Wochenschrift 1865, No. 35, 34 u. 36, und Arch. f. path. Anat., Bd. 35, p. 45, sowie Podcopaew im Arch. f. path. Anat., Bd. 33, p. 505. Vergiftung mit Kaliumchlorat vergl. Americ. Journ. of Pharm. V. 50, p. 11 und Ztschr. d. allgem. österr. Apoth.-Ver. Jg. 19, N. 3 (1881). Ueber Wirkung der Kaliumsalze auf Warmblüter siehe Köhler im Centrbl. der Med. W. Jahrg. 1877, p. 673, auf Frösche Ringer und Murrell im Journ. of Anat. and Phys. Jahrg. 1877, p. 54. Siehe ferner Hennicke „Wirk. der Kaliumverbind.". Diss. Greifswald 1877, Böhm Med. Ctrbl. Jg. 1874, N. 21, Mickwitz „Wirk. d. Salze d. Alkalien und alk. Erden". Diss. Dorpat 1874.

[3]) Journ. de chim. med. Jahrg. 1868, p. 68.

[4]) Vergl. Franz Schulze: „Die gasvolumetrische Analyse, als Hülfs-

salpetersaures Kali angenommen werden darf[1]). Bei vermutheter Salpetervergiftung ist deshalb namentlich eine Prüfung des Harnes wünschenswerth.

Dass das **chlorsaure Kali**, auch wenn es längere Zeit in kleineren Dosen innerlich gebraucht wird, sehr giftig wirkt, unterliegt keinem Zweifel (ausser auf die schon citirten Arbeiten ist auch auf Zuber, Brouardel und l'Hote u. A. — vergl. Jahresbericht f. Toxic. und Pharm. Jg. 1879, p. 232 und Jg. 1881—82, p. 838 hinzuweisen). Thatsache ist auch, dass die Chlorsäure bald im Harne, im Speichel, Schweisse, in den Thränen, der Milch etc. nachgewiesen werden kann. Das Blut der Leichen von mit Kaliumchlorat vergifteten Thieren fanden Brouardel und l'Hote schwärzlich, frei von Gerinnseln. Sie, sowie Jacobi und Marchand, führen die dunkle Färbung desselben auf einen Gehalt von Methaemoglobin zurück. Andere Autoren (Otto etc.) sprechen von einer lebhaften Rothfärbung des Blutes bei Kaliumchloratvergiftung[2]) und Stokvis erklärte die Methaemoglobinbildung für postmortal. Die Differenz zwischen seinen und den Resultaten Marchands erklärt dieser aus dem Umstand, dass er, Stokvis, mit Kaninchen experimentirte, welche gegen Chlorate sehr widerstandsfähig sind.

Will man *Harn*, *Milch etc.* auf salpetersaures oder chlorsaures Salz untersuchen, so verdampfe man sie im Wasserbade zur Trockne, ziehe den Rückstand mit wenig kochendem Wasser aus und stelle in diesem Auszuge die weiter unten zu besprechenden Reactionen an. Bei Untersuchung des Darmtractus auf diese Salze ist ebenfalls mit Wasser auszuziehen.

Bei dialytischen Versuchen wäre jedenfalls im Diffusate eine gewisse Menge des salpetersauren oder chlorsauren Kalis zu erwarten und letztere Art der Nachweisung wäre gerade für diese Gifte empfehlenswerth. Um Harn auf Kaliumchlorat zu untersuchen, fällte Schack denselben mit Bleiessig aus, befreite das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Blei, dampfte ein und gewann dann durch Krystallisiren einen Theil des Salzes. In der Mutterlauge wurde das noch vorhandene Chlorat derart bestimmt, dass S. zunächst nach Verdünnen mit Wasser in einem Theile die Chloride durch Titriren mit Silberlösung ermittelte, dann einen anderen Theil mit Natriumcarbonat austrocknete, gelinde glühte, wiederum das Chlor titrirte und aus dem Plus hiebei verbrauchter Silberlösung das Chlorat berechnete[3]).

§. 604. **Eigenschaften.** Das *salpetersaure Kali* krystallisirt in farblosen säulenförmigen Krystallen (dimorph), es ist frei von Krystallwasser. In der Kälte löst es sich in etwa 7,3 Theilen Wasser (0°), bei 126° in etwa 0,3 Theilen. In Alkohol ist der Salpeter fast unlöslich. Auf Kohle verpufft er. Er verdient namentlich Beachtung als Bestandtheil des *Schiesspulvers*. Sollte man einmal bei einem Erschossenen nachweisen, dass der Schuss in nächster Nähe abgefeuert worden sei, so hat man sich daran zu erinnern, dass unter den Zersetzungsproducten des Schiesspulvers Schwefelkalium vorkommt. Man müsste durch Maceration der Kleidungs-

---

mittel für chemische Untersuchungen". Rostock, Stiller 1863, p. 33, desgl. Dehn im Arch. f. Phys. Bd. 13, p. 353.

[1]) Wöhler sowohl als Reynard haben das Kali dargethan, nachdem schon früher Orfila auf einen bedeutenden Gehalt des Harnes, der Leber, Milz, Nieren nach Salpetervergiftung aufmerksam gemacht hatte. Ueber Fixation von Alkalien im Körper siehe Haeger in den Ber. d. d. chem. Ges. Bd. 13, p. 1482.

[2]) St. Petersb. Med. Wochenschr. Jg. 7, p. 255. Vergl. ferner Arch. für exper. Pathol. u. Pharm. Bd. 22, p. 201, Bd. 23, p. 273 und Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 1886, Ref., p. 778, von Limbeck Arch. f. exp. Path. Bd. 26, p. 39 (1890), Sudeck „Verg. mit chlors. Kali". Diss. Würzburg 1891, Kobert „Intoxicat.", Koppel a. a. O.

[3]) Pharm. Ztg. Jg. 1885, No. 48. Vergl. auch Schwarz ib. No. 52.

stücke, die in der Nähe der Wunde vorhanden waren. mit Wasser von dieser Substanz ausziehen können und dieselbe durch die blaue Farbe, welche sie beim Mischen mit einer Lösung von Nitroprussidnatrium vorübergehend annimmt, darthun können.

Das *salpetersaure Natron* krystallisirt in farblosen stumpfen Rhomboëdern, ebenfalls wasserfrei. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwas mehr als gleichen Gewichtstheilen Wasser, ist etwas hygroskopisch, auch etwas in Alkohol löslich. Während der Kalisalpeter die farblose Gas- oder Weingeistflamme violett färbt, so ertheilt dieses Salz ihr eine intensiv gelbe Farbe.

Das *chlorsaure Kali* krystallisirt in farblosen monoclinen Tafeln ohne Krystallwasser. Es löst sich bei 0° in 30 Theilen Wasser, bei 104° in 1,4 Theilen. In der Rothgluth wird es zu Chlorkalium und Sauerstoff zerlegt. Mit Kohle verpufft das chlorsaure Kali lebhaft, mit Salzsäure entwickelt es Chlor. Ein Gemisch des Salzes mit Zucker entzündet sich beim Drauftröpfeln von Schwefelsäure.

§. **605.** Mit weit grösserer Sicherheit als bei den eben genannten Vergiftungen gelingt es meistens eine Vergiftung mit **ätzenden Alkalien, kohlensauren und kieselsauren Salzen** dieser Gruppe zu erkennen. Sind derartige Körper wirklich in der Dosis und in solcher Concentration ihrer Lösungen, dass schädliche Einflüsse entstehen können, angewendet, so sind diese kaum zu verkennen. Der stark laugenartige Geschmack, die heftig ätzende, in die Tiefe gehende Wirkung in Mundhöhle, Oesophagus, Magen, kurz, wohin die Substanz gelangte, die heftigen Entzündungen und oft gallertigen Erweichungen, die sie veranlasst, die alkalische Reaction, die wir bei den ausgespieenen oder erbrochenen Massen — falls Harn gelassen worden, bald auch in diesem — antreffen, Alles das sind Symptome, die, wo sie zusammen auftreten, kaum auf etwas anderes als auf Alkali gedeutet werden können.

§. **606.** Eine Entscheidung, was für eine Substanz, **ob Aetznatron oder Aetzkali etc.** zur Vergiftung gedient, ist, da sowohl Natron wie Kali normale Bestandtheile des Thierkörpers und der meisten Nahrungsmittel ausmachen, nur durch quantitative Analyse zu erlangen. Man hat derselben nicht allein etwa vorhandene Reste der vergiftenden Substanz, die erbrochenen Massen, Magenwandung und Mageninhalt, sondern auch Harn und Faeces zu unterwerfen.

Für die **Untersuchung** ist Folgendes zu bemerken: Zuerst hat man sich von der Reaction des zu untersuchenden Objectes, event. abfiltrirter flüssiger Antheile desselben, zu überzeugen. Auskochen mit Alkohol bringt sowohl Kali als Natron in Lösung. Will man alles Kali und Natron, d. h. die Gesammtmenge der freien und gebundenen Basen, bestimmen, so ist es rathsam, einen Theil der fraglichen Masse auszutrocknen und den trocknen Rest zu verkohlen, die Kohle mit Wasser auszulaugen, die wässrige Flüssigkeit vorläufig aufzubewahren und die Kohle völlig einzuäschern. Nachdem man mit dem wässrigen Auszuge der Kohle auch noch den Aschenrückstand ausgelaugt und filtrirt hat (wobei, falls Aetzkalk als Gift angewendet wurde, sein Carbonat zum grössten

Theil ungelöst zurückbleiben muss), prüft man die Reaction des Filtrates, dunstet, wenn nöthig, einen Theil der Flüssigkeit ab und stellt nun Anfragen an auf die einzelnen Stoffe, die hier vorkommen können.

§. **607.** Wäre **Kali** die Ursache der Vergiftung, so würde man folgende **Reactionen**, die überhaupt für die löslichen Kalisalze charakteristisch sind, erhalten:

1) Ein Theil der durch Abdampfen concentrirten Flüssigkeit, mit Weinsäure und etwas Essigsäure versetzt, wird einen krystallinischen Niederschlag von saurem weinsaurem Kali geben. Sollte derselbe nicht sofort entstehen, so bewahrt man unter häufigem Schütteln die Flüssigkeit eine Zeit lang auf. Zusatz von Weingeist befördert die Abscheidung, es könnten hier aber auch fremde Stoffe gefällt werden. Hat man Weingeist angewendet, so muss man den Niederschlag abfiltriren, glühen, um sich zu überzeugen, dass kohlensaures Kali hinterbleibt. Sollte die Flüssigkeit viel *Kalk* enthalten, worüber man durch den Niederschlag, den oxalsaures Ammoniak in der mit Essigsäure übersättigten Lösung hervorbringt, Gewissheit erlangt, so muss dieser zuvor durch die letztgenannten Reagentien präcipitirt werden. Das Filtrat vom oxalsauren Salze ist zu verdunsten, zu glühen und der Rückstand wieder in Wasser zu lösen, *dann erst die Probe mit Weinsäure anzustellen.*

2) Ein Theil der Lösung, mit Salzsäure neutralisirt, mit Platinchlorid und Alkohol versetzt, muss einen gelben krystallinischen Niederschlag von Kalium-Platinchlorid geben. Derselbe ist in einem Gemische von Alkohol (4 Theile) und Aether (1 Theil) fast unlöslich. Stark geglüht, hinterlässt er Platin und Chlorkalium. Wären im Untersuchungsobjecte Ammoniaksalze, so müssten auch diese zunächst durch Glühen entfernt werden. Chlorkalium ist durch die violette Flammenreaction (Betrachten durch ein dunkelblau gefärbtes Kobalt-Glas) zu controliren.

3) Kieselfluorwasserstoffsäure und Ueberchlorsäure bringen in nicht zu verdünnten Lösungen farblose Niederschläge hervor, der der ersteren Säure ist irisirend, der der letzteren krystallinisch. Pikrinsäure bewirkt gelblichen krystallinischen Niederschlag.

§. **608.** Die **quantitative Bestimmung** *des Kalis* wird so ausgeführt, dass man aus einer gewogenen Menge des Objectes, wie vorher beschrieben, sich das Platindoppelsalz darstellt und dieses wägt. 100 Theile des bei 110° C. getrockneten Niederschlages entsprechen 19,272 Theilen Kali.

Der Platinniederschlag kann als **Corpus delicti** eingeliefert werden.

§. **609.** **Rubidium- und Cäsiumverbindungen** *theilen die chemischen Reactionen des Kalis* soweit, dass vorzugsweise die Löslichkeit einzelner Salze u. s. w.[1]) neben der Spectralreaction (a. a. O.) bei der Unterscheidung in Betracht kommen.

---

[1]) Ueber die verschiedene Löslichkeit der Platindoppelchloride, des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums vergl. Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem.,

§. 610. **Natrium** unterscheidet sich vom Kalium durch die negativen Reactionen gegen alle die Stoffe, welche mit Kalium unlösliche oder schwer lösliche Niederschläge liefern[1]). Sein saures weinsaures Salz, sein überchlorsaures und kieselfluorwasserstoffsaures Salz sind leicht und sein Platindoppelchlorid nicht allein in Wasser, sondern auch in Alkohol und Aetheralkohol löslich. Soll Natrium constatirt werden, so genügt es darzuthun, dass der, wie oben beschrieben, dargestellte wässrige Auszug des verbrannten Objectes einen Rückstand hinterlässt, welcher kein anderes Metall enthält und der, in eine nicht leuchtende Flamme gebracht, diese intensiv gelb färbt. Wird mit der Flamme ein mit Quecksilberjodid roth gefärbter Gegenstand beleuchtet, so erscheint dieser heller, bei grösseren Mengen nur gelblich gefärbt.

§. 611. Um die fremden Stoffe, welche etwa vorhanden sein können (Phosphorsäure, Kalk, Magnesia etc.), fortzuschaffen und zugleich eine **quantitative Bestimmung** vorzunehmen, bringt man eine Lösung von Eisenchlorid zum Auszuge und fällt nach Zusatz von Chlorammonium durch Ammoniak aus der kochenden Flüssigkeit mit dem Eisenoxyde die Phosphorsäure. Aus dem Filtrate präcipitirt oxalsaures Ammoniak den Kalk. Das Filtrat wird mit Salzsäure bis zu saurer Reaction gebracht, im Platinschälchen zur Trockne verdunstet (wenn Magnesia zugegen sein sollte, unter Zusatz von gefälltem Quecksilberoxyd). Der Rückstand wird geglüht und gewogen. Man löst; event. abgeschiedene Magnesia ist durch Filtration abzutrennen und in Abzug zu bringen[2]). Der Rückstand wird als ein Gemenge von Natrium- und Kaliumchlorid angesehen, das Kaliumchlorid nach §. 608 ermittelt (100 Kaliumplatinchlorid entsprechen 30,607 Chlorkalium)

Jg. 1, p. 62. Ueber die überchlorsauren Salze vide ebendort p. 213. Ueber die sauren weinsauren Salze s. ebendaselbst, Jg. 2, p. 70. Ueber Wirkung von Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium, Silber und Thallium bei direkter Injection in's Blut vergl. Blake im Journ. of Anatomy und Physiology. II. Ser., No. 12, June 1873. Neuere Untersuchungen über Rubidium, Kalium und Lithium siehe Richet in den Compt. rend. T. 101, p. 667 u. 707. Harnack u. Dietrich Arch. f. exp. Pathol. B. 19, p. 153 (1885).

[1]) Der Niederschlag, den antimonsaures Kali in nicht zu verdünnten Natronlösungen giebt, hat nur dann Werth, wenn nur Natron und Kali vorhanden sind. Darstellung des Reagens geschieht, indem man den Niederschlag, welcher beim Mischen von Antimonsuperchlorid mit Wasser entsteht, nachdem er durch Sedimentiren von fremden Stoffen getrennt worden, in Kalilauge löst.

[2]) Auch **Magnesiumverbindungen** wird man mitunter bei Untersuchung der Intestina reichlich nachweisen, weil sie in grossen Dosen als Medicament benutzt werden. Vergiftungen durch Ueberdosen sind selten vorgekommen. (Einen Fall von Vergiftung mit Bittersalz erzählt Ayres im Med. und surg. Rep. Jg. 1868, p. 79.) Hat man auf Magnesiumverbindungen zu prüfen, so kann man sie im Magen und im oberen Theile des Darmes wenigstens zum Theil gelöst, im unteren Theile des Darmes als Carbonat antreffen. Eine Erkennung derselben fällt nicht schwer; der Umstand, dass die mit Salmiak versetzten Lösungen durch kohlensaures Ammoniak nicht, wohl aber durch phosphorsaures Natron (krystallinisch) gefällt werden, ist besonders in's Gewicht fallend. Eine Nachweisung des Magnesiums hat übrigens, da das Element zu den normalen Körperbestandtheilen zählt, nur dann Werth, wenn sie quantitativ ausgeführt ist. Letzteres kann nach dem Einäschern und nachdem man Phosphorsäure, Eisenoxyd, Kalkerde durch essigsaures Natron, Ammoniak und Ammoniumoxalat beseitigt hat (siehe oben), durch Fällung als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia geschehen. Beim Einäschern ist einer Verflüchtigung von Chlormagnesium vorzubeugen, indem man überschüssige Soda zusetzt.

und von der Summe beider Gemengtheile abgezogen, der Rest als Chlornatrium berechnet. 100 Theile Chlornatrium entsprechen 53,022 Theilen Natron. — Das im Filtrate vom Kaliumplatinchloride vorhandene Natriumplatinchlorid kann durch Abdunsten seiner Lösung gewonnen werden (mit überschüssigem Platinchlorid gemengt). Man löst, um das Chlornatrium daraus abzuscheiden, in Wasser, bringt zum Kochen, leitet, während die Flüssigkeit auf 100° C. erhalten wird, Schwefelwasserstoff $^1/_2$—1 Stunde lang durch, filtrirt vom Platinniederschlage ab und verdunstet das Filtrat. Das hier bleibende Chlornatrium kann als **Corpus delicti** eingereicht werden.

§. **612.** Das Gemisch von Chloriden könnte auch **Lithium** enthalten, indessen würde sich dieses durch die intensiv carmoisinrothe Färbung, die es der Flamme mittheilt, durch den Niederschlag, welchen es in warmer neutr. oder alkal. Lös. mit Natriumphosphat giebt, leicht erkennen lassen. Vom Strontian unterscheidet es sich durch die Spectralreaction, die Löslichkeit seines Nitrates in Alkohol und dadurch, dass es aus verdünnten wässrigen Lösungen durch kohlensaures Ammoniak nicht gefällt wird.

§. **613.** Soll man bestimmen, **wie viel freies Alkali** (oder kohlensaures Salz) noch in einem Untersuchungsobjecte vorhanden ist, so bereitet man sich durch Maceration mit Wasser aus einer gewogenen Menge des Objectes einen Auszug, dessen Volum man nach dem Coliren genau feststellt. Von diesem Auszuge lässt man aus einer Bürette zu etwa 20 cc. einer titrirten Schwefelsäure so lange fliessen, bis die Säure genau neutralisirt worden (Indicator — Lackmustinctur). Ist die Flüssigkeit stark tingirt, so muss man den Neutralitätspunkt durch Tüpfelprobe mit Lackmuspapier oder Curcumapapier ermitteln. Hat man kohlensaure Alkalien, so kocht man mit überschüss. Schwefelsäure und titrirt den Ueberschuss der Schwefelsäure mit Aetznatronflüssigkeit zurück. Jeder cc. der Normalschwefelsäure, den man zur Sättigung verbraucht hat, entspricht 0,0562 Grm. Aetzkali, 0,040 Grm. Aetznatron, 0,0692 Grm. kohlensauren Kalis, 0,053 Grm. entwässerten kohlensauren Natrons und 0,143 Grm. krystallisirter Soda.

§. **614.** Hat man Ursache, eine Vergiftung mit **Aetzkalk**[1]) zu vermuthen, so ist schon vorher angegeben, wo der grösste Theil desselben zu suchen ist. Man löst den vorher beschriebenen Aschenrückstand in verdünnter Salzsäure und constatirt den Kalk durch die beim Baryum besprochenen Reactionen desselben (§. 599).

§. **615.** Da auch Kalk zu den **normalen Bestandheilen des thierischen Körpers und der meisten Nahrungsmittel zählt**, so ist auch hier eine quantitative Bestimmung wünschenswerth. Man äschert zu derselben eine bekannte Menge des Objectes ein, löst die Asche in Salzsäure, versetzt mit Chlorammonium und soviel Eisenchlorid, dass alle Phosphorsäure an Eisenoxyd gebunden werden kann, fällt die Flüssigkeit heiss mit Ammoniak (der Niederschlag muss von überschüssigem Eisenoxyd gelbbraun gefärbt sein), filtrirt und fällt aus dem Filtrate den Kalk mit oxalsaurem Ammoniak. Den entstehenden Niederschlag von *oxalsaurem Kalk* lässt man 12 Stunden sedimentiren, filtrirt, glüht später anfangs schwach, dann über dem Gebläse oder im Hempel'schen Ofen stark, bis bei zwei aufeinander folgenden Wägungen des über Schwefelsäure erkalteten Tiegels keine Gewichtsdifferenz mehr beobachtet wird.

Der hier erhaltene Aetzkalk kann als **Corpus delicti** eingereicht werden.

§. **616.** Will man den Beweis liefern, dass das Untersuchungsobject noch **ungebundenen Kalk** enthält, so zieht man dasselbe mit Wasser kalt aus. Der filtrirte Auszug müsste einen Theil des allerdings schwer

---

[1]) Wirkungen einiger Calciumverbindungen siehe in d. Compt. rend. T. 76 (1873), p. 349 und Boehm a. a. O.

löslichen Giftes gelöst enthalten. Leitet man Kohlensäure ein und erhält darauf, um den Ueberschuss der letzteren zu entfernen, eine Zeit lang im Sieden, so muss der Kalk als kohlensaurer Kalk in Form eines weissen krystallinischen Niederschlages präcipitirt werden. Derselbe kann in Salzsäure gelöst und dann zu den Identitätsreactionen angewendet werden.

§. 617. **Vergiftung mit Alkalien und Kalk.** Ich will hier noch einmal darauf hinweisen, dass alle diese Bestimmungen des Kalis, Natrons und Kalks nur bedingten Werth haben, insofern als sie den Beweis liefern können, dass mehr von den Substanzen im Untersuchungsobjecte enthalten ist, als dieses im normalen Zustande enthalten dürfte. Immer kann einem solchen Nachweise nur dann Bedeutung beigelegt werden, wenn sonstige Symptome beobachtet worden, durch die eine Vergiftung mit ätzenden Stoffen wahrscheinlich wird. Fehlen diese, so muss die Frage besonders ins Auge gefasst werden, *ob nicht etwa zufällig die gefundene Substanz in das Object gelangt sei.* Dann sind der Eventualitäten so viele, dass ein geschickter Vertheidiger wohl meistens Mittel finden wird, den Urtheilsspruch nach seinem Sinne zu leiten.

Ich habe für den Nachweis einer Vergiftung mit ätzenden Alkalien (oder Erdalkalien) besonders Gewicht auf das Vorhandensein alkalischer Reaction im Untersuchungsobjecte gelegt, muss hier aber bemerken, dass man nicht überall dieselbe antreffen wird. Ist z. B. der Mageninhalt eines durch die hier vorliegenden Stoffe Vergifteten zu untersuchen, so könnte zunächst schon ein Theil des Giftes durch die Säure des Magensaftes neutralisirt, ein anderer Theil desselben durch Erbrechen entfernt, ein dritter resorbirt worden sein. Endlich könnte, da der tödtliche Ausgang einer solchen Vergiftung nicht sofort, sondern erst nach Stunden oder Tagen eintritt, auch der etwa noch bleibende Rest Gelegenheit finden, sich zu neutralisiren. Andererseits könnte eine alkalisch reagirende Substanz auch kurz vor dem Tode in anderer Absicht in den Körper gelangt sein. Man könnte, um ein Beispiel für viele zu nennen, um Brechreiz zu erzeugen, starkes *Seifenwasser* gereicht haben.

§. 618. **Eigenschaften.** Das *Aetzkali* ist eine farblose, geschmolzen, strahlig oder körnig krystallinische Substanz, sehr hygroskopisch und fast in allen Verhältnissen in Wasser löslich. Es reagirt stark alkalisch, greift Glas- und Thongefässe an und zieht aus der Luft Kohlensäure an. Auch Alkohol löst es in reichlicher Menge auf (Tinctura kalina). Letztere Lösung wird beim Stehen bald braungelb und scheidet einen harzigen Absatz (Aldehydharz) aus. Ist Kalihydrat kohlensäurefrei, so darf es in Kalk- und Barytwasser keinen Niederschlag geben, muss aber in Quecksilberchloridlösung gelben, in Silbernitratlösung braunen Niederschlag hervorbringen.

Das *Aetznatron* stimmt fast in allen genannten Eigenschaften mit dem vorigen überein, ist aber, wo es in grösseren Mengen dargestellt worden (Seifenstein des Handels etc.), grobblättrig krystallinisch. Es zerfliesst an der Luft anfangs wie Kali, nimmt wie dieses Kohlensäure auf und scheidet dann Krystalle von kohlensaurem Natron aus.

Aetzkalk ist weiss, aus der Luft Feuchtigkeit anziehend und dann zu staubförmigem Pulver zerfallend. Die Lösung in Wasser (Aqua Calcis) schmeckt laugenhaft, reagirt alkalisch; sie trübt sich an der Luft. Zuckerlösungen, auch Glycerin, lösen reichlicher als Wasser (Zuckerkalk etc.). In Alkohol ist der Aetzkalk unlöslich und unterscheidet sich dadurch vom Aetzbaryt. Von der *Magnesia*, die als Purgirmittel oder Antidot in den Körper gelangt sein könnte, unterscheidet er sich durch seine grössere Löslichkeit in Wasser und dadurch, dass Magnesia durch Salzsäure gelöst (Ueberschuss der Säure zu vermeiden), aus mit Chlorammonium versetzter Lösung durch oxalsaures Ammoniak nicht gefällt wird, während unter ähnlichen Umständen Kalk niederfällt. Auch aus einer Lösung in Essig-

säure, die überschüssige Säure enthält, wird Kalk durch das genannte Reagens gefällt, Magnesia nicht. Kalkwasser muss in Quecksilberoxydlösungen gelben, in Silberlösungen braunen Niederschlag hervorbringen.

§. **619**. Das von den Alkalien Gesagte gilt auch im Allgemeinen von den **kohlensauren Salzen** derselben, nur dass diese bedeutend schwächer ätzend wirken. Ihre Kohlensäure wird leicht von stärkeren Säuren ausgetrieben. Wir haben deshalb nicht immer, wo wir keine Kohlensäure finden, zu zweifeln, dass kohlensaures Salz vorhanden war, aber auch nicht immer, wo wir kohlensaure Alkalien antreffen, anzunehmen, dass das Alkali als Carbonat angewendet worden. Da die Alkalicarbonate in Weingeist schwer löslich sind, muss man bei ihrer Extraction diese Flüssigkeit vermeiden.

§. **620. Eigenschaften.** Das *kohlensaure Kali* ist farblos, pulverig, hygroskopisch, an der Luft zerfliessend. Die Lösungen schmecken laugenhaft, reagiren alkalisch, sie erzeugen in Kalk- und Barytwasser, in Bittersalzlösung und in Silberlösung weisse Niederschläge.

Das *kohlensaure Natron* krystallisirt in farblosen zwei- und eingliedrigen Krystallen mit 10 Mol. Krystallwasser, die nicht zerfliesslich sind, schon beim Aufbewahren an der Luft unter Abgabe von Wasser verwittern, erhitzt, im Krystallwasser schmelzen und endlich dasselbe vollständig entlassen. Bei 0° sind sie in etwa 5 Theilen Wasser löslich, bei 104,6° in etwa 0,23. Die Lösung zeigt im Allgemeinen Geschmack und Reactionen, wie sie beim vorigen Salze angegeben worden.

§. **621.** Die **sauren kohlensauren Salze** der Alkalimetalle sind weit weniger ätzend als die neutralen, sie werden selbst in grösseren Dosen ohne Schaden ertragen und bekanntlich häufig medicinisch angewendet. Abgeschieden werden sie wie die vorigen; sie sind in Wasser nicht so leicht löslich als das entsprechende neutrale Carbonat. Schon beim Kochen der ebenfalls alkalisch reagirenden und fast nur salzig schmeckenden wässrigen Lösung, leicht beim Erhitzen des trocknen Salzes wandeln sie sich unter Abgabe von Kohlensäure ganz oder theilweise in neutrales Salz um. In Alkohol sind sie schwer löslich. Das saure *Kalisalz* unterscheidet sich vom neutralen dadurch, dass es luftbeständige Krystalle bildet. Das *Natronsalz* ist erst in etwa 11 Theilen kalten Wassers löslich. Beide geben, wenn sie rein sind, in Bittersalzlösung keinen Niederschlag und mit Phenolphtalein keine Rothfärbung.

§. **622.** Verhältnissmässig am leichtesten wird es sein, eine durch Missgriff etc. entstandene Vergiftung mit **basisch kieselsaurem Alkali**[1]) nachzuweisen. Die geringe Verwandtschaft, die die Kieselsäure unter solchen Umständen hat, bürgt dafür, dass sie leicht aus ihrer Verbindung abgeschieden werde, ihr colloidaler Charakter, ihre grosse Neigung, sich an feste Stoffe anzulegen, aber dafür, dass sie nur äusserst langsam resorbirt oder fortgeführt werde. Die Asche einer Wasserglas haltenden Substanz muss, mit Salzsäure befeuchtet und geglüht, dann mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen, die Kieselsäure als in Wasser und Säure unlöslichen, farblosen, feuerbeständigen Rückstand liefern. Auch hier bleibt allerdings der Einwurf, dass wir mit unserer Nahrung, namentlich der pflanzlichen, wenn auch meistens nur kleine Mengen, Kieselsäure aufnehmen.

§. **623.** Die **Sulfurete der Alkalien**[2]) und das zum Enthaaren von Fellen gebrauchte **Schwefelcalcium** sind in (luftfreiem) Wasser löslich und

---

[1]) Natronwasserglas als Antisepticum vergl. Rabuteau und Papillon, sowie Picot in den Compt. rend. T. 75.

[2]) Vergiftung mit Schwefelnatrium und die dabei auftretenden Symptome der Schwefelwasserstoffintoxication siehe Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 1887. Ref. p. 595.

können durch dieses aus dem Untersuchungsobjecte ausgezogen werden. Doch ist zu beachten, dass, da die löslichen Sulfurete, wie es scheint, noch weniger Diffusionsvermögen als die Alkalihydrate besitzen, bei Anstellung eines dialytischen Abscheidungsversuches nur sehr langsam grössere Mengen ins Diffusat übergehen werden. Ihre Lösungen werden meistens, wenn es Polysulfurete sind, von vorne herein, wenn Monosulfurete oder Sulfhydrate, nach einigem Stehen gelb; in Berührung mit Sauerstoff werden die Sulfurete theilweise in Thiosulfate umgewandelt. Erstere Lösungen werden mit Nitroprussidnatrium schön blauviolett. Bleizucker, Kupfervitriol, salpetersaures Silber, Quecksilberchlorid präcipitiren aus ihnen schwarze oder doch bald schwarz werdende Schwefelmetalle. Salzsäure entwickelt aus ihnen Schwefelwasserstoff, indem bei den Polysulfureten zugleich eine milchige Trübung von ausgeschiedenem Schwefel entsteht.

Register.

[1]) Die Hauptabschnitte sind durch Cursivschrift bezeichnet.

Erklärung der Tafel.

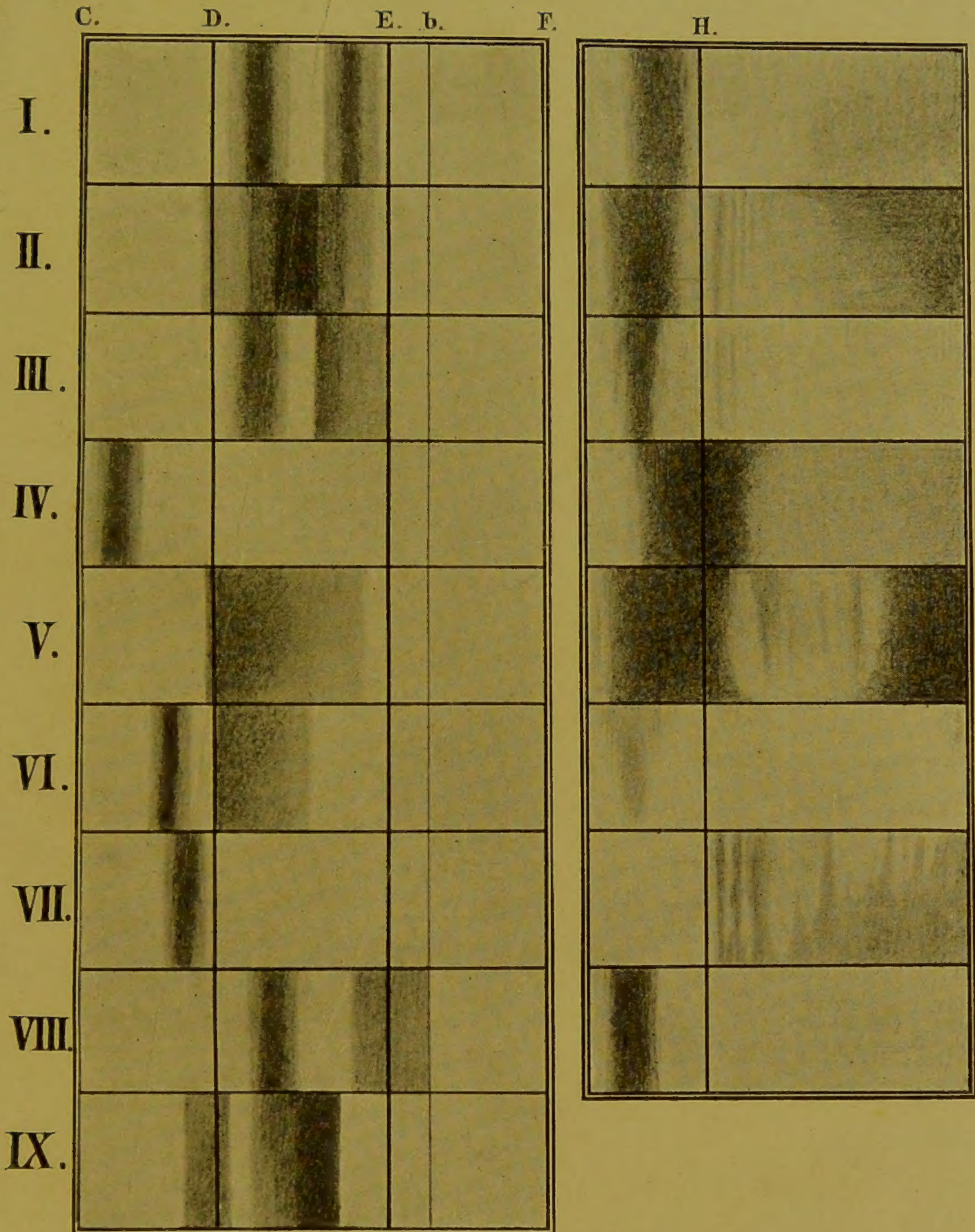
Auf beistehender Tafel sind die Spectra des Blutfarbstoffs und seiner, unter Einfluss von Giften entstehenden, Zersetzungsproducte derart dargestellt, dass links die Bilder, welche unser Auge bei Benutzung der gewöhnlichen Spectroskope zwischen den Linien C und F wahrnimmt gezeichnet wurden, während rechts die entsprechenden, in der Nähe von H belegenen Absorptionen, welche wir (bei Anwendung von Sonnenlicht) photographiren können, wiedergegeben wurden. (Vergl. Grabe „Untersuch. des Blutfarbstoffes auf sein Absorptionsvermögen für violette und ultraviolette Strahlen". Dissert. Dorpat 1892). Ich bemerke dazu, dass bei ersteren Spectren sich in der Regel das äusserste Roth und ein Theil von Blau und Violett verdunkelt zeigen. Leider ist bisher das Absorptionsvermögen des Haematoporphyrin für violette und ultraviolette Strahlen noch nicht ermittelt worden.

Die Spectra links entsprechen Lösungen, welche in parallelwandigen Gläsern, diejenigen rechts solchen, welche in Cuvetten aus Bergkrystall vor den Spalt des Spectroskopes gebracht waren.

Es stellen dar:

I. Spectrum des Oxyhaemoglobin oder Arterin,
II. „ „ Haemoglobin oder Phlebin,
III. „ „ Kohlenoxydhaemoglobin,
IV. „ „ Methaemoglobin (verdünnte Lösung),
V. „ „ Cyanmethaemoglobin,
VI. „ „ Sulfmethaemoglobin,
VII. „ „ Haematin (saure Lösung),
VIII. „ „ Haemochromogen oder reducirten Haematin,
IX. „ „ Haematoporphyrin.

Druck der Univ.-Buchdruckerei von E. A. Huth in Göttingen.



Dragendorff, Gifte.

Blutspectra.